



**HAL**  
open science

# Caractérisation micro-structurale et luminescence des carbonates de plomb : Apport à la discrimination des pigments blancs de plomb des oeuvres peintes

Victor Gonzalez

► **To cite this version:**

Victor Gonzalez. Caractérisation micro-structurale et luminescence des carbonates de plomb : Apport à la discrimination des pigments blancs de plomb des oeuvres peintes. Chimie inorganique. UPMC - Université Paris 6 Pierre et Marie Curie, 2016. Français. NNT : . tel-01621352

**HAL Id: tel-01621352**

**<https://hal.science/tel-01621352>**

Submitted on 23 Oct 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Université Pierre et Marie Curie

École doctorale Chimie Physique et de Chimie Analytique de Paris Centre (388)

*Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)*

## **Caractérisation micro-structurale et luminescence des carbonates de plomb**

*Apport à la discrimination des pigments blancs de plomb des  
œuvres peintes*

Par Victor Gonzalez

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Michel Menu

Présentée et soutenue publiquement le 21 octobre 2016

Devant un jury composé de :

M. Serge BERTHIER, professeur à l'Université Paris Diderot	Examineur
M. Georges CALAS, professeur à l'UPMC	Examineur
Mme Marine COTTE, responsable de la plateforme « X-ray nanoprobe » de l'ESRF	Examineur
M. Alain DEMOURGUES, directeur de recherche au CNRS	Rapporteur
M. Michel HOCHMANN, directeur d'études à l'École Pratique des Hautes Études	Examineur
M. Koen JANSSENS, professeur à l'Université d'Anvers	Examineur
M. Michel MENU, directeur du Département Recherche du C2RMF	Directeur de thèse
Mme Stéphanie ROSSANO, professeur à l'UPEM	Rapporteur



Except where otherwise noted, this work is licensed under  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>



*À ma famille et mes amis.*



# REMERCIEMENTS

Cette thèse a été financée dans le cadre d'un contrat doctoral de l'ED388 de Chimie Physique Analytique et chimie analytique de Paris Centre, de l'Université Pierre & Marie Curie (UPMC).

Je tiens à remercier Madame Isabelle Pallot-Frossard, directeur du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire unique.

Je voudrais également exprimer ma profonde gratitude, mais surtout mon amitié sincère à Michel Menu, Directeur du Département Recherche du C2RMF et mon directeur de thèse pendant ces trois ans. Je le remercie pour son encadrement attentif et attentionné, pour ses recommandations pertinentes, pour son humour, pour l'émotion qu'il sait communiquer au contact des œuvres d'art, et pour savoir trouver de la beauté dans toute connaissance. Si ma carrière de chercheur ne fait que commencer, je me tournerai toujours vers lui pour ses conseils avisés.

Je remercie Madame Stéphanie Rossano et Monsieur Alain Demourgues pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Je voudrais également exprimer ma gratitude aux autres membres du jury de soutenance, Serge Berthier, Georges Calas, Marine Cotte, Koen Janssens et Michel Hochmann.

Qu'il me soit ici permis de remercier encore une fois Marine Cotte pour son accueil toujours si attentionné sur la ligne ID21 du Synchrotron ESRF, sur laquelle de nombreux résultats présentés dans ce travail ont été obtenus. Merci également à Koen Janssens pour nos échanges fructueux et son accueil durant mon doctorat au sein de son laboratoire AXES de l'Université d'Anvers.

Je souhaite également remercier très sincèrement Didier Gourier, Directeur de l'équipe « Physico-Chimie des Matériaux Témoins de l'Histoire » au sein de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (UMR 8247). Merci Didier d'avoir aidé à donner à ce travail une orientation passionnante avec l'étude des propriétés optiques du blanc de plomb. Mais également merci d'être un tel puits de science, toujours si enthousiaste et passionné, j'ai énormément appris de chaque discussion avec toi, j'espère que ces discussions seront nombreuses dans le futur.

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai eu la chance immense d'être encadré par deux chercheurs extraordinaires : Thomas Calligaro et Gilles Wallez. Ce travail leur doit tant qu'il serait trop long d'énumérer leurs nombreux apports. Je me contenterai de dire que la recherche peut aujourd'hui être une vocation fragile pour un jeune doctorant, et qu'il n'est pas toujours facile de l'envisager comme futur. Mais travailler aux cotés de Thomas et Gilles a été pour moi une expérience si enrichissante et passionnante, qu'aujourd'hui, grâce à eux, je n'envisage pas d'autre voie que la recherche : je leur en serai éternellement reconnaissant.

Avant de continuer, je tiens à remercier encore une fois Michel Menu, Thomas Calligaro, Gilles Wallez et Didier Gourier pour les relectures attentives du manuscrit, et leur soutien scientifique et humain constant. Je mesure ma chance d'avoir bénéficié d'une équipe encadrante aussi qualifiée, motivée, aux qualités scientifiques et humaines si développées. Travailler à nouveau avec eux dans le futur serait un réel bonheur.

Cette thèse a eu lieu au sein du groupe peinture du C2RMF. Je remercie Anne-Solenn Le Hô, chef de ce groupe pour son soutien permanent, et la confiance dont elle m'a fait part à de nombreuses reprises. Je tiens également à remercier chaleureusement les autres membres du groupe : Élisabeth Ravaud, Myriam Eveno, Gilles Bastian et Bruno Mottin.

Merci donc à Élisabeth Ravaud de m'avoir fait confiance et inclus dans tant d'expériences si passionnantes, particulièrement le développement du scan de fluorescence X qui m'a permis de côtoyer de merveilleux tableaux, notamment ceux de Léonard de Vinci.

Je remercie vivement Myriam Eveno pour sa gentillesse et sa disponibilité à toute épreuve. Tout le travail accompli sur micro-prélèvements de peinture lui doit énormément, et chaque discussion avec elle lors de la préparation des expériences était passionnante.

Un grand merci à Gilles Bastian, non seulement pour être une mine inépuisable d'informations sur les anciennes pratiques picturales, pour m'avoir appris à préparer les couleurs comme les artistes du passé, mais également pour son humour ravageur.

Je remercie enfin chaleureusement Bruno Mottin, grâce à qui j'ai eu l'opportunité incroyable d'étudier le corpus exceptionnel des études de draperies de Léonard de Vinci. Travailler sur de telles œuvres était un rêve pour moi lors de mon entrée au C2RMF, merci à toi Bruno de l'avoir réalisé.

Je remercie Monsieur Vincent Delieuvin, Conservateur de la peinture italienne du XVI<sup>ème</sup> s. au département des Peintures du Musée du Louvre pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches. Je suis également reconnaissant à Monsieur Louis Frank, Conservateur au Département des Arts Graphiques du Musée du Louvre, pour son soutien lors de l'analyse des études de draperies de Léonard de Vinci.

Je tiens également à remercier François Mirambet, Directeur adjoint du Département Recherche du C2RMF. Merci à toi François pour tes conseils toujours précieux et ce calme olympien qui fait ta légende.

Je remercie Clotilde Boust, Chef du groupe Imagerie du C2RMF, non seulement pour les recommandations précieuses portant sur les questions d'apparence des pigments, mais aussi pour m'avoir la première fait confiance il y a 5 ans lorsqu'elle a convaincu Thomas de monter un sujet de stage qui m'a permis de faire mes premiers pas au C2RMF.

Ce travail de recherche a été en grande partie mené au sein de l'école Chimie Paris Tech. Je remercie donc tous les membres de cette institution m'ayant aidé lors de mes fréquentes visites dans leurs locaux. Plus particulièrement, je tiens à remercier très vivement les membres de l'équipe PCMTH qui ont apporté leurs connaissances à ce travail.

Merci donc à Laurent Binet, Yann le Du et Nadia Touati pour leur aide lors des expériences RPE, à Odile Majerus pour les expériences Raman et à Patrick Ashehoug pour son aide à répétition avec la photoluminescence laser. Maintenant que je les ai remerciés pour leur implication scientifique dans ce travail, il me reste à les remercier pour leur immense gentillesse, toute discussion avec eux est un réel plaisir.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire ArtIS de l'Institut *Politecnico di Milano*, qui m'ont accueilli au cours de ce travail pour une série d'expériences optiques : Austin Nevin, Daniela Comelli et Gianluca Valentini. Un grand merci supplémentaire à toi Austin, pour tes conseils mais aussi pour cet aller-retour Milan-Paris dans la journée pour me remettre des échantillons !

Je remercie Vincent Detalle pour nos discussions fructueuses concernant la luminescence des pigments sous illumination laser (mais aussi pour m'avoir appris à bien me positionner sur un terrain de volley).

Les irradiations par faisceau d'ions ont eu lieu sur l'accélérateur AGLAE. Je tiens donc à remercier Claire Pacheco, chef de l'équipe de l'accélérateur, et une des premières à m'avoir fait confiance au C2RMF. Merci également à Quentin Lemasson, avec qui j'ai tenté en vain de battre le record de fenêtres de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  éclatées en une journée. Toujours dans le monde de l'analyse par faisceau d'ions, je remercie Lucile Beck au CEA qui me soutient depuis de nombreuses années !

Merci à Dominique de Reyer, au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) pour son aide si précieuse lors des expériences d'illumination UV, toujours avec le sourire.

Au Centre de Recherche sur les Collections (CRC), je remercie Christine Andraud pour son aide lors des expériences de BRDF, Véronique Rouchon et Chantal Garnier de m'avoir permis de mettre en œuvre les expériences de vieillissement en enceinte.

Je remercie vivement Jean-Claude Dran, ancien chercheur au C2RMF, à l'esprit scientifique si vif. Chaque discussion avec Jean-Claude, souvent dans le bureau de Thomas était un réel plaisir, et son avis a toujours compté pour moi.

\*

Je souhaite remercier tous les enseignants dont j'ai suivi les cours tout au long de mes années de scolarité. C'est principalement grâce à eux que je m'apprête aujourd'hui à soutenir une thèse de doctorat. Je remercie tout particulièrement Messieurs Christian Camara du lycée Lavoisier, Jérôme Ropert de la classe préparatoire PCSI du lycée Fénelon, Richard Portier de l'école d'ingénieur Chimie-ParisTech, et tant d'autres.

\*

Je souhaite maintenant remercier avec émotion tous les autres membres du département Recherche du C2RMF que j'ai eu la chance de côtoyer au cours de mon doctorat. Si j'ai eu le privilège de travailler avec certains d'entre eux, j'ai appris de tous, aussi bien scientifiquement qu'humainement.

Merci à Michel Dubus, qui en plus de son aide avec la micro-diffraction du C2RMF, m'a enseigné comment mettre de la guidoline sur un vélo. Merci à Nicolas Melard, pour ces discussions passionnantes sur la Préhistoire, et pour m'avoir conseillé sur les plus belles

grottes ornées de France. Merci également à Anne Bouquillon, qui m'a appris qu'il était absolument interdit de boire du café debout.

Merci enfin à tous les autres : Jean-Louis Bellec, Isabelle Biron, David Bourgarit, Laurence Clivet, Yvan Coquinot, Cecile Dazord, Christelle Doublet, Juliette Langlois, Patrice Lehuède, Anne Maigret, Benoit Mille, Witold Nowik, Sandrine Pagès-Camagna, Gérald Parisse, Ruven Pillay, Elisa Porto, Pascale Richardin, Yannick Vandenberghe, Antoine Zink. J'aimerais pouvoir écrire une petite phrase à l'attention de chacun d'entre eux, ce sont des collègues merveilleux.

Merci à tous les membres de l'accueil, et tout particulièrement à René Duverger. Merci à toi René pour ces discussions, parfois philosophiques, souvent plus triviales, mais toujours si charmantes. Merci enfin de m'avoir encouragé à battre Brice à la course à chaque départ pendant trois ans. Hélas il reste du boulot.

Bien qu'ils aient battus l'équipe « Recherche » au football et que je ne leur pardonnerai jamais cet affront, je remercie le personnel du C2RMF Flore, tout particulièrement Frédéric Leblanc. Un grand merci à toi Fred pour l'organisation des nombreux événements qui contribuent à faire du C2RMF un lieu de travail si extraordinaire. Merci également à Manuel Leroux, aux membres de l'atelier d'ébénisterie, et à tous les autres.

Je remercie le personnel du centre de documentation du C2RMF Caroussel qui m'a autorisé à mettre en place une table couverte d'échantillons de blanc de plomb au milieu de leurs bureaux. Je remercie particulièrement Christian David qui m'a aidé à de nombreuses reprises à mettre la main sur un ouvrage avec le sourire, mais aussi Luc Boulier et sa sympathie naturelle.

Merci aux membres de l'administration du C2RMF, particulièrement Maylis Ao, Guylaine Bessarion et Eva Stella-Moragues. Étant donné mon grand nombre de visites dans leurs bureaux, et mes demandes toujours compliquées, je les remercie pour leur infinie patience et leur aide.

Last but not least, il est temps pour moi de remercier les « jeunes » ! Merci donc à toute la troupe de camarades thésards qui m'ont accompagnés durant mes années au C2RMF. Si la composition de la troupe a varié au cours des années, l'ambiance est demeurée. Merci à

tous ses membres, particulièrement à Anaïs avec qui j'ai partagé bureau et directeur de thèse, Anita, Carlotta, Fanny, Gianluca, Marie A, Marie R, Marion, Marine, Maxime.

Merci à tous les stagiaires, particulièrement à Kathleen Toussaint qui a travaillé avec moi sur le blanc de plomb pendant 6 mois !

Enfin, avant d'abandonner le C2RMF, je veux remercier très fort quatre personnes très particulières à mon cœur : Brice, Laurent, Éric et Elsa.

Merci à toi Brice de n'avoir jamais trop parlé de travail avec moi, de ta générosité, de tous ces plans dans lesquels tu m'as inclus (je n'ai toujours pas compris comment tu as mis la main sur ces 70L de Pommard à embouteiller), de m'avoir appris énormément, et pour beaucoup d'autres choses.

Merci à toi Laurent d'être toujours présent pour râler avec moi sur un panel de sujet extrêmement vaste mais aussi pour boire un coup après le boulot (pour aller râler en terrasse donc).

Merci à toi Éric d'être le partenaire idéal de pause café, mais aussi des ventre-glissé et de la danse sur la meilleure musique du monde : le disco. Ah et merci pour le MEB au fait !

Merci enfin à toi Elsa de ne pas lever les yeux au ciel en lisant cette magnifique formule : « lorsque je les ai rencontrés il y a 5 ans lors de mon premier stage au C2RMF ils étaient des collègues, ils sont maintenant des amis ».

J'espère que la longueur de ces remerciements témoignera du grand bonheur qui a été le mien au cours de mes années au C2RMF, sans doute parmi les plus heureuses de ma vie. J'espère n'avoir oublié personne, et je veux une nouvelle fois remercier tout les membres du C2RMF et de l'IRCP avec qui j'ai eu le plaisir immense de travailler.

\*

Il est enfin temps pour moi de remercier tous ceux qui m'ont accompagné en dehors du cadre professionnel. Leur soutien était au moins aussi important que celui de mes collègues.

Je remercie d'abord mes amis, ils sont ce que j'ai de plus précieux au monde.

Merci à ceux qui me suivent depuis le lycée (le collège pour certains !) : Amaury, Antoine, Laurent, Michael, Nicolas, Valentin et Wael. À quoi bon tenter de faire la liste des moments importants de ma vie avec vous, merci pour tout les mecs. Un merci particulier à Alice, ma meilleure amie perdue au milieu de tous ces garçons, c'est un peu grâce à toi cette thèse !

Merci ensuite à ceux de la classe prépa, Adrien, Frédéric et Raphael. Voilà j'ai saumonné jusqu'à une thèse de chimie. Impressive. Very nice.

Merci à ceux de l'école d'ingénieur, Fanny et Julien. Je vous embrasse très fort tous les deux. Merci encore fafa pour ces milliards de cafés !

Merci enfin à la bande de Quimiac : Céline, François, JP, Marine. Je vous love très fort tous les quatre. Hein ? Vous n'êtes plus que quatre ? Mon dieu mais où s'arrêtera le déclin de ce groupe...

\*

Deux des thésards qui m'ont accompagné au cours de ces trois années d'étude ont surement hurlé de ne pas lire leur nom plus haut : je les remercie ici car ils ont définitivement quitté la sphère du travail et sont devenus bien plus.

Merci donc à mon pote Karim, que je compte maintenant parmi mes meilleurs amis.

Merci à Manon d'être toujours là pour moi, je suis si heureux que cette thèse ait permis notre rencontre.

\*

Pour finir, merci à ma famille. Cette fois, d'abord les jeunes : ma petite sœur Sara qui a réussi à me rattraper et à soutenir sa thèse la même année que moi, je suis si fier d'elle. Mon cousin Simon qui est tellement plus que mon meilleur ami depuis 20 ans. Ma cousine Loulou, qui est souriante 365j par an. Je les aime très fort.

Merci à mes grands-parents Françoise, Michel et Paulina, de leurs encouragements et leur amour depuis ma plus petite enfance.

Merci enfin à mes parents Armelle et Juan, pour leur amour inconditionnel, et pour la vie merveilleuse qu'ils m'ont offerte.



<b>Introduction générale .....</b>	<b>14</b>
<b>Chapitre I Le blanc de plomb en peinture .....</b>	<b>21</b>
I.A La Synthèse du blanc de plomb .....	21
I.A.1 L'Antiquité.....	21
I.A.2 À partir du Moyen Âge .....	26
I.A.3 Du XIX <sup>ème</sup> au XX <sup>ème</sup> siècle .....	30
I.B Qualités de blanc de plomb .....	35
I.B.1 Variation des conditions thermodynamiques et des réactifs .....	37
I.B.2 Les procédés post-synthèse .....	39
I.B.2.a Broyage.....	41
I.B.2.b Lavage.....	41
I.B.2.c Chauffage.....	42
I.B.2.d Exposition au soleil.....	43
I.B.2.e Récapitulatif .....	44
I.B.3 L'ajout de charges .....	49
I.B.3.a Généralités .....	49
I.B.3.b Cas du blanc de plomb .....	50
(i) La calcite CaCO <sub>3</sub> .....	51
(ii) Le gypse CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	51
I.B.3.c Terminologie.....	52

I.C	Emploi du blanc de plomb en peinture de chevalet .....	57
I.C.1	Généralités .....	57
I.C.2	Recherche des meilleures qualités optiques.....	57
I.C.2.a	Blanc de plomb chargé .....	58
I.C.2.b	Les procédés post-synthèse : une voie vers une meilleure blancheur.....	58
I.C.2.c	Les nuances de couleurs .....	60
	<b>Conclusion .....</b>	<b>61</b>
<b>Chapitre II</b>	<b>Chimie des blancs de plomb .....</b>	<b>71</b>
II.A	Généralités.....	71
II.A.1	Géologie .....	71
II.A.2	Cristallographie des carbonates de plomb.....	73
II.A.2.a	Cérusite .....	73
II.A.2.b	Hydrocérusite.....	73
II.A.2.c	Plumbonacrite .....	76
II.B	Morphologie des cristallites .....	77
II.B.1	Cérusite .....	77
II.B.2	Hydrocérusite.....	80
II.C	Formation des phases carbonate de plomb en milieu aqueux.....	81
II.C.1	Généralités .....	81
II.C.2	Synthèse des phases en milieu aqueux : influence du pH sur la morphologie des cristallites.....	85

II.C.2.a	Synthèse à base d'acétate de plomb.....	86
II.C.2.b	Synthèse à partir d'oxyde de plomb.....	87
II.D	Formation des phases carbonate de plomb par corrosion du plomb métallique sous l'influence combinée de vapeurs acides et de dioxyde de carbone.....	88
II.D.1	Généralités .....	88
II.D.2	Le rôle de l'acide acétique et du dioxyde de carbone.....	89
II.D.3	Croissance des cristallites.....	91
II.D.3.a	Croissance en phase vapeur.....	91
II.D.3.b	Croissance en solution/gel.....	92
II.D.3.c	Contrôle cinétique de la morphologie des carbonates de plomb .....	92
	<b>Conclusion .....</b>	<b>94</b>

### **Chapitre III Étude cristallographique..... 101**

III.A	Synthèses chimiques des phases constitutives du blanc de plomb.....	101
III.A.1	Hydrocérusite.....	102
III.A.2	Cérusite .....	103
III.B	Reconstitution des procédés post-synthèse.....	106
III.B.1	Chauffage en milieu aqueux.....	106
III.B.2	Post-traitement en solution acide.....	108
III.B.2.a	Lavage en milieu acide .....	108
III.B.2.b	Broyage en milieu acide .....	109
III.C	Corrosion du plomb métallique en atmosphère de dioxyde de carbone et de vapeurs d'acide acétique.....	111

III.C.1	Explication du procédé d'empilement .....	111
III.C.1.a	Réaction de corrosion en l'absence de dioxyde de carbone .....	111
III.C.1.b	Réaction de corrosion en présence de dioxyde de carbone .....	112
III.C.1.c	Épuisement de la source de CO <sub>2</sub> .....	121
III.C.1.d	Analyse d'échantillons historiques.....	121
III.C.1.e	Blanc de plomb commercial issu du procédé d'empilement .....	124
III.C.1.f	Blanc de plomb issu d'une reconstitution artisanale du procédé d'empilement .....	126
III.C.2	Récapitulatif des échantillons utilisés dans la suite de l'étude.....	128
III.D	Stabilité des phases en mélange avec le liant organique .....	129
<b>Conclusion .....</b>		<b>132</b>
<b>Chapitre IV Étude chimique microstructurale du blanc de plomb des œuvres peintes.....</b>		<b>139</b>
<b>Partie 1 Développement méthodologique.....</b>		<b>140</b>
IV-1.A	Application de la DRX à l'analyse du blanc de plomb : état de l'art .....	140
IV-1.B	MA-XRF .....	143
IV-1.C	Micro-diffraction focalisée.....	145
IV-1.D	Diffraction Synchrotron Haute-Résolution (SR-HR-XRD) .....	149
IV-1.D.1	La ligne ID22.....	149
IV-1.D.2	Étude du blanc de plomb .....	150
IV-1.D.3	Traitement des diffractogrammes .....	152
IV-1.E	Micro-diffraction Synchrotron .....	155

IV-1.E.1	La ligne ID21 .....	155
IV-1.E.1.a	Microscope à rayons X .....	155
IV-1.E.1.b	Micro--diffraction Synchrotron .....	156
IV-1.E.2	Traitement des spectres de XRF et des diffractogrammes .....	159
<b>Partie 2</b>	<b>Étude structurale du blanc de plomb.....</b>	<b>164</b>
IV-2.A	Préambule : la liasse Binant .....	164
IV-2.A.1	Toiles préparées pour la peinture à l'huile .....	165
IV-2.A.2	Toiles préparées pour techniques spéciales et pour la peinture décorative .....	166
IV-2.B	Les études de draperies de Léonard de Vinci .....	167
IV-2.B.1	Fluorescence des rayons X (XRF).....	170
IV-2.B.1.a	MA-XRF .....	170
IV-2.B.1.b	Pointés d'analyse XRF .....	172
IV-2.B.2	$\mu$ -DRX de laboratoire.....	174
IV-2.B.2.a	Cérusite et Hydrocérusite .....	174
IV-2.B.2.b	Calcite .....	177
IV-2.C	Analyse d'échantillons prélevés sur des échantillons d'œuvres peintes du XIIIème au XXème s. par diffraction des rayons X Haute-Résolution Synchrotron (HR-XRD) .....	179
IV-2.C.1	Corpus analysé .....	179
IV-2.C.2	Résultats.....	182
IV-2.C.2.a	Morphologie des cristallites.....	182
IV-2.C.2.b	Quantification des phases cristallines.....	185

(i) Ratios des phases cristallines HC:C compris entre 60:40 et 80:20 w%.....	187
(ii) Ratios HC:C supérieurs à 80:20 w% .....	187
(iii) Ratios HC:C de 100:0 w%.....	188
(iv) Ratios HC:C inférieurs à 50:50 w%.....	188
(v) Charges en calcite.....	189
IV-2.C.3 Exemples détaillés.....	190
IV-2.C.3.a Léonard de Vinci (Tableau IV.2) .....	190
IV-2.C.3.b Claude Monet .....	193
IV-2.C.3.c Échantillons du XIXème s. illustrant différentes qualités de pigment.....	194
IV-2.D Étude de prélèvements de peinture de la Cène de Léonard de Vinci.....	196
IV-2.D.1 Corpus analysé .....	196
IV-2.D.2 Résultats.....	199
IV-2.D.2.a XRF .....	199
IV-2.D.2.b Cartographies de répartition des phases par SR- $\mu$ -XRD .....	202
(i) Analyse des stratigraphies.....	202
(ii) Composition du pigment blanc de plomb .....	204
IV-2.E Étude du blanc de plomb d'œuvres du Moyen Âge français .....	205
IV-2.E.1 Composition cristalline des échantillons : cartographies DRX .....	209
IV-2.E.2 Microstructure de l'hydrocérusite des blancs de plomb étudiés.....	211
IV-2.E.3 Informations sur le « blanc de paille » .....	212
<b>Conclusion .....</b>	<b>214</b>

<b>Chapitre V Propriétés optiques du blanc de plomb .....</b>	<b>221</b>
V.A Généralités sur les propriétés optiques des matériaux .....	222
V.A.1 Absorption et émission de la lumière : une approche quantique.....	223
V.A.2 La diffusion de la lumière .....	228
V.B Aspects expérimentaux.....	230
V.B.1 Rappel sur l'origine et la nomenclature des échantillons .....	230
V.B.2 Réflectance et absorbance.....	232
V.B.3 Fluorescence .....	233
V.C Résultats : réflectance et absorbance.....	235
V.C.1 Réflectance.....	235
V.C.1.a Influence de la nature de la phase cristalline.....	236
V.C.1.b Influence de la taille des particules.....	239
V.C.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible .....	241
V.D Spectroscopie de fluorescence .....	243
V.D.1 Résultats.....	243
V.D.2 Origine de la luminescence du blanc de plomb .....	250
V.D.2.a Émissions dans le visible dues à l'excitation de la matrice .....	253
V.D.2.b Émissions dues à l'excitation des défauts.....	256
V.E Apport de la fluorescence à la connaissance du blanc de plomb.....	259
V.E.1 Différentiation des phases cérusite et hydrocérusite par la luminescence excitée à 5 eV .....	260

V.E.2	Influence des procédés post-synthèse sur la luminescence induite par les défauts .	262
V.E.2.a	Exposition aux UV.....	262
V.E.2.b	Traitement acide ou aqueux .....	265
(i)	Influence du traitement acide .....	265
(ii)	Influence du traitement aqueux.....	267
V.F	Vers l'imagerie de fluorescence.....	269
V.F.1	Photoluminescence résolue en temps (TRPL).....	270
V.F.2	Imagerie de temps de vie de luminescence (FLIM).....	273
V.F.2.a	Échantillon 4209 .....	274
V.F.2.b	Échantillon 17345 .....	276
	<b>Conclusion .....</b>	<b>278</b>
	<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>285</b>
	<b>Liste des figures .....</b>	<b>291</b>
	<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>302</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>303</b>

Ah, je voudrais que le blanc des peintres s'achetât plus cher encore que les pierres les plus précieuses !

Alberti, *De pictura*, II, 47

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

La création d'un tableau requiert la préparation et l'utilisation de certains matériaux, eux-mêmes souvent issus de procédés techniques variés. Ces matériaux, au regard du processus créatif dans son ensemble constituent un des véhicules du message artistique. Leurs propriétés ont donc une influence directe sur la qualité de ce message, et les exemples historiques témoignent du soin apporté par les anciens maîtres à l'aspect matériel de leur art, ainsi qu'à leur conscience de la nécessité d'un lien étroit entre les matériaux qu'ils utilisent et le processus créatif, indispensable à la réussite de l'œuvre.

Ce sont les propriétés des matériaux du peintre qui déterminent leur utilisation, c'est pourquoi il est indispensable pour ce dernier de bien les connaître. Cette connaissance est un facteur capital pour la restitution du message artistique - visuel et matériel - du peintre, et elle ouvre des perspectives toujours renouvelées pour son expérimentation créatrice.

Ainsi, une grande attention a toujours été portée aux matériaux de la peinture au cours de l'histoire. Le développement toujours renouvelé des connaissances technologiques a accompagné l'évolution de ces matériaux. Selon les méthodes utilisées pour les préparer, ils ne possédaient pas toujours les mêmes propriétés, et les connaissances sur la manière la plus parfaite de les élaborer constituaient un héritage précieux, transmis comme une clef du succès. Depuis l'Antiquité jusqu'au Moyen âge, les données techniques concernant la peinture étaient donc jalousement gardées et rarement dévoilées : en Italie, elles furent ainsi longtemps appelées « secrets ». Pourtant, des manuscrits existaient, et ceux qui nous sont parvenus montrent l'intérêt porté aux recettes pratiques de fabrication des matériaux. Ces recettes constituaient en effet la clef de différentes qualités de matériaux, indispensables aux peintres pour accomplir leurs œuvres. Notre travail portera sur un de ces matériaux en particulier, et sur les qualités variées dans lesquelles il s'est depuis toujours décliné : le pigment blanc de plomb.

Le blanc de plomb, composé principalement de deux phases minérales carbonate de plomb, la cérusite  $PbCO_3$  et l'hydrocérusite  $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ , est employé par l'homme

depuis l'Antiquité égyptienne. Ce matériau était alors principalement dévolu à la réalisation de fards, et cette utilisation en tant que cosmétique, mais également en tant que poudre pharmaceutique va perdurer jusqu'à l'époque de la Grèce antique. C'est également au cours de cette période que l'on trouve trace de son utilisation en tant que pigment de peinture: sa présence est ainsi relevée sur des stèles funéraires peintes datées du II<sup>ème</sup> s. avant J.-C. À partir du Moyen-âge, il devient omniprésent dans la palette des peintres, et ce jusqu'au XX<sup>ème</sup> s. alors qu'il est interdit en raison de sa toxicité. Présent dans la quasi-totalité des œuvres peintes pendant plus de six siècles, le blanc de plomb est un des matériaux les plus importants de l'histoire de la peinture.

La particularité du blanc de plomb réside dans son obtention, via une voie de synthèse. Contrairement à la plupart des pigments anciens, il est issu d'un processus complexe d'élaboration : une corrosion du plomb métallique, mettant en jeu plusieurs réactifs, et des conditions pouvant varier. La voie de synthèse a été peu modifiée jusqu'à la modernisation de la chimie au XIX<sup>ème</sup> s., ce qui pourrait laisser croire que le produit obtenu était sensiblement identique au cours des âges. Pourtant, les matériaux créés par l'homme ont toujours été réalisés à différents degrés de sophistication, et le blanc de plomb ne fait pas exception à la règle. De nombreuses sources historiques attestent que différentes qualités de pigment étaient élaborées, puis vendues aux peintres à des prix très différents. La question des qualités de blanc de plomb traverse ainsi toute l'histoire de l'art.

Dès l'Antiquité, plusieurs auteurs décrivent la synthèse du blanc de plomb, et donnent des conseils quant à la bonne manière d'obtenir un pigment « blanc comme la neige ». Si peu de sources historiques nous sont parvenues, nous pouvons déjà constater qu'un soin particulier était apporté dans le but d'obtenir la qualité la plus aboutie de pigment, celle dont les propriétés optiques seraient les plus satisfaisantes.

Au Moyen âge, on trouve trace des premiers comptes établis lors de la réalisation de grand travaux de peinture. Les achats en blanc de plomb, par exemple ceux effectués par la cour de Bourgogne au XIV<sup>ème</sup> s., sont soigneusement consignés et indiquent nettement que ce pigment se déclinait en différentes qualités, désignées par différents noms. Aujourd'hui nous ne savons pas à quel type de blanc de plomb se rapportent ces appellations : on distingue ici l'intérêt d'une recherche sur les qualités du pigment pour l'histoire de l'art.

À la Renaissance, âge d'or de l'art et des techniques de l'art, un grand intérêt est porté aux matériaux de la peinture et à leur utilisation. À cette époque, les qualités des matériaux du peintre trouvent parfois même une expression dans les nouvelles réflexions que ce dernier porte sur son art ou sur le monde qui l'entoure. Ainsi Léonard de Vinci, lorsqu'il s'interroge sur la vision colorée, et plus précisément sur la couleur de l'atmosphère anticipe dès 1506, la théorie de la diffusion Rayleigh de la lumière :

*« J'affirme que l'azur que nous voyons dans l'atmosphère n'est pas sa couleur propre, mais est causé par une humidité chaude qui s'évapore en particules très petites et invisibles et qui est frappée par les rayons du soleil et devient lumineuse [...]. »*

Et pour prouver sa théorie, il utilise alors le blanc de plomb, mais en ayant soin de préciser qu'il faut utiliser un pigment d'une qualité particulière :

*« Mais qui veut en avoir la preuve définitive, qu'il peigne une planche en plusieurs couleurs, parmi lesquelles doit se trouver un très beau noir ; et qu'il mette par-dessus une couche très fine et transparente de céruse. Il verra alors que le blanc de cette céruse ne paraîtra sur aucune couleur d'un bleu aussi beau qu'au dessus du noir ; **mais elle doit être très fine et bien moulue.** »*

Léonard de Vinci, MS LEIC. 4r

Cet exemple illustre parfaitement le fait que les artistes possédaient alors une vision aboutie des qualités de blanc de plomb qu'ils utilisaient, et savaient en tirer le meilleur parti selon le résultat pictural qu'ils souhaitaient accomplir.

Plus tard, au XIX<sup>ème</sup> s., le blanc de plomb continue à se décliner selon de nombreuses qualités. Citons ainsi l'exemple d'un objet étudié au cours de notre travail : la liasse Binant, un carnet d'échantillons de toiles pré-enduites au blanc de plomb, dont chacune est destinée à une utilisation particulière pour le peintre. Cet exemple illustre que jusqu'à l'époque contemporaine, il existait une grande diversité des qualités de blanc de plomb, et que les artistes peintres ne les utilisaient pas indifféremment.

L'enjeu de notre travail est d'obtenir des informations sur ces qualités. Dans l'état actuel des connaissances, nous savons qu'elles étaient principalement obtenues par des

traitements variés que les fabricants de couleurs ou les artistes appliquaient au blanc de plomb. La question principale qui se pose est donc la suivante : quelles particularités, ou quelles propriétés ces traitements conféraient-ils au pigment pour le rendre intéressant pour un peintre et justifier sa vente à un prix plus élevé ?

Pour répondre à cette interrogation, ce travail vise d'une part à expliciter les effets que ces traitements avaient sur les phases cristallines constitutives du blanc de plomb, et d'autre part à comprendre en quoi ces effets pouvaient modifier le comportement optique du pigment. Il apparaît bien sûr nécessaire de confronter les résultats obtenus en laboratoire à des données collectées sur des échantillons historiques, afin de confirmer les hypothèses proposées. Aujourd'hui, ce sont les couches de peintures, préservées au sein des tableaux, qui témoignent de la qualité des pigments employés dans le passé: c'est donc leur étude qui permet d'obtenir des réponses sur les usages artistiques et techniques d'alors. Notre objectif est ainsi de mettre en place un développement méthodologique innovant pour la caractérisation analytique du blanc de plomb composant ces couches. Ce travail s'organisera donc comme suit :

Dans un premier temps (chapitre I), nous donnerons un aperçu historique des emplois du pigment blanc de plomb, depuis l'Antiquité jusqu'au XX<sup>ème</sup> s. Ceci permettra de mettre en lumière le grand nombre de variétés de blancs de plomb à disposition des peintres, en fonction des recettes utilisées. Nous appuierons ainsi l'hypothèse d'une influence prédominante de plusieurs procédés post-synthèse sur l'obtention de différentes qualités de blanc de plomb. De plus, de premières indications sur la définition de critères de qualités seront proposées. Nous verrons en effet que la recherche des meilleures propriétés optiques motivait la plupart du temps la mise en œuvre des traitements post-synthèse avant l'emploi du pigment par le peintre.

Nous proposerons ensuite une étude bibliographique des travaux déjà menés sur les phases carbonate de plomb, en particulier au sein du champ de recherche des sciences physico-chimiques appliquées à l'étude du patrimoine (chapitre II). À la lumière de ces travaux, nous serons en mesure de proposer une approche analytique articulée autour de deux axes. Le premier consiste en une étude aboutie de la composition et de la microstructure du pigment blanc de plomb. Cette approche repose principalement sur l'emploi de la technique de diffraction des rayons X, couplée à la méthode d'affinement de Rietveld. Le second

s'appuie sur l'étude des propriétés optiques des deux phases considérées, et repose majoritairement sur une investigation de leur luminescence, à des énergies d'excitation de la gamme UV-Visible.

Avant de nous pencher sur l'étude des phases carbonates de plomb présentes au sein même des couches picturales des œuvres peintes, nous mènerons une étude cristallographique de ces phases (chapitre III). Pour ce faire, deux voies de synthèses principales seront utilisées. La première consiste en la précipitation en milieu aqueux et à *pH* contrôlé de la cérusite et de l'hydrocérusite. Cette voie de synthèse permet d'obtenir les deux phases parfaitement pures, à différentes morphologies de cristallites. La deuxième repose sur la corrosion du plomb métallique, dans des conditions se rapprochant de la synthèse ancienne. Cette reconstitution de la voie traditionnelle de synthèse du pigment va également permettre, à l'aide de la diffraction des rayons X, de réaliser un suivi des mécanismes à l'œuvre lors de la corrosion. Ce suivi, combiné à la reconstitution en laboratoire des procédés post-synthèse utilisés dans le passé permettra de fournir de premiers éléments de réponse quant à la composition des blancs de plomb anciens. Nous serons alors en mesure de postuler l'influence de ces procédés sur le blanc de plomb : modification du ratio entre les deux phases hydrocérusite et cérusite, et modification de la taille des cristallites de chacune de ces phases.

Une fois ces renseignements obtenus, nous allons chercher à collecter des informations similaires sur le blanc de plomb en tant que matériau historique (chapitre IV). Le but sera alors d'avoir accès à la composition et à la microstructure du blanc de plomb utilisé dans des œuvres peintes. Pour cela, nous mettrons en œuvre plusieurs configurations d'analyse par diffraction des rayons X. L'utilisation d'un prototype de diffractomètre développé au C2RMF permettra l'obtention d'un premier ensemble de résultats, directement et de manière non-invasive, sur un ensemble d'œuvres attribuées à Léonard de Vinci (1452-1519) : les *études de draperies*. Afin d'étendre notre corpus d'analyse, nous envisagerons alors l'étude de micro-prélèvements de peintures (< 100  $\mu\text{m}$ ). Cette taille réduite, combinée à l'hétérogénéité des échantillons, nous mènera à recourir au rayonnement Synchrotron. Deux configurations d'analyse seront alors utilisées. La première, la diffraction X Synchrotron Haute-Résolution, nous permettra d'évaluer très précisément la composition du blanc de plomb employé dans un ensemble de plus de 30 œuvres issues des collections du *Musée du Louvre*, peintes entre le Moyen-âge et le XX<sup>ème</sup> s., mais également de modéliser les cristallites du pigment, à l'échelle

nanométrique. La seconde, la micro-diffraction X par rayonnement Synchrotron complètera ces analyses, en permettant notamment une analyse en composition de stratigraphies entière d'échantillons collectés sur la *Cène* de Léonard de Vinci, peinte à Milan entre 1494 et 1498. L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre pourront être mis en regard des conclusions du chapitre précédent : il sera alors possible de les connecter au emploi éventuel de procédés post-synthèse.

L'étude structurale du blanc de plomb des œuvres peintes effectuée, nous allons enfin nous intéresser à ses propriétés optiques (chapitre V). En effet, nous verrons que de nombreux procédés anciens dont on trouve fréquemment trace dans les traités, ont une influence sur ces propriétés, particulièrement sur la fluorescence du pigment. Nous pourrons alors relier ces résultats à ceux obtenus dans le chapitre IV : établir le lien entre la composition, la microstructure du blanc de plomb et son comportement optique permet de cerner plus précisément ce qui constituait les qualités du pigment. De plus, l'explication détaillée des mécanismes de luminescence, mal compris jusqu'aujourd'hui, sont porteurs d'une connaissance plus fondamentale du pigment.

Au terme de notre travail nous aurons donc proposé plusieurs avancées, d'une part du point de vue de la chimie analytique des matériaux du patrimoine en couplant analyse structurale et optique, d'autre part du point de vue de l'histoire de l'art et des techniques, en éclairant les mécanismes de synthèse, de transformation et d'utilisation d'un matériau témoin des pratiques picturales anciennes. Un nouvel éclairage sur les diverses qualités du pigment blanc de plomb utilisées par les artistes sera donc finalement obtenu grâce aux sciences de la matière.

Pour Léonard de Vinci, la peinture est *cosa mentale*, porteuse de méditation, pour le peintre comme pour celui qui la regarde. Nous pensons que cette méditation de l'artiste commence avant même que son pinceau n'entre en contact avec le panneau de bois ou la toile, qu'elle s'étend à la matérialité même de l'œuvre. En d'autres termes, la réflexion de l'artiste sur sa peinture commence dès le choix des matériaux qu'il va utiliser, selon le résultat qu'il souhaite obtenir. Mieux connaître ces matériaux, c'est mieux comprendre la peinture.



# Chapitre I LE BLANC DE PLOMB EN PEINTURE

Le blanc de plomb est un pigment minéral, à base de carbonates de plomb, composé de deux phases principales, la cérusite  $\text{PbCO}_3$  et l'hydrocérusite  $2\text{Pb}(\text{CO}_3).\text{Pb}(\text{OH})_2$ . On peut définir succinctement un pigment comme une fine poudre blanche ou colorée (substance pulvérulente), insoluble ou très peu soluble dans le milieu de dispersion (liant). L'indice de réfraction d'un pigment doit être le plus différent possible de celui du liant, afin d'assurer une diffusion optimale de la lumière au sein d'une couche picturale ; il doit réagir le moins possible avec ce dernier. Il est de plus souhaitable qu'un pigment soit stable à la lumière.

## I.A La Synthèse du blanc de plomb

### I.A.1 L'Antiquité

L'utilisation de pigments, tels que les terres ocre jaunes, rouges, la craie, le noir de carbone, est attestée dès le Paléolithique supérieur dans l'art pariétal. Bien que la plupart des pigments utilisés jusqu'au milieu du XX<sup>ème</sup> s. soient d'origine naturelle, quelques-uns d'entre eux étaient synthétisés, depuis des époques très reculées, ce qui est le cas du blanc de plomb.

La cérusite, à l'état géologique naturel était semble-t-il connue des Sumériens, et portait le nom de « zatunir », (du terme « zatu » signifiant « pierre lourde »), sans doute en raison de sa forte densité d'environ  $6,58 \text{ g/cm}^3$  (Petit, 1999).

Le blanc de plomb - sous sa forme naturelle c'est-à-dire non synthétisé - apparaît dès l'Antiquité égyptienne. Dans l'Antiquité classique, on parle de *cerussa* (terme latin) ou de *psimythion* (terme grec) pour désigner le pigment blanc de plomb. Son utilisation était alors dévolue à la fabrication de fards. Ce pigment est décrit par P. Martinetto comme le troisième composé au plomb le plus fréquemment relevé au sein des échantillons archéologiques, derrière la galène  $\text{PbS}$  de couleur noire et les composés chlorés de plomb (Martinetto, 2001). Il ne sera cependant synthétisé volontairement que plus tard, en Grèce, durant les périodes

classique et hellénistique pour la fabrication de cosmétiques et de poudres pharmaceutiques (Caley, 1946). U. Knigge mentionne ainsi l'utilisation de la céruse pour farder le visage des comédiens lors de représentations de tragédies au VI<sup>ème</sup> s. avant J.-C. (Knigge, 1991). Remarquons que cet emploi cosmétique perdurera jusqu'au XVIII<sup>ème</sup> s. (Lanoë, 2002).

C'est également en Grèce que les premières utilisations du blanc de plomb comme pigment pour la peinture ont été relevées. Le pigment a ainsi été utilisé dans les stèles alexandrines (II<sup>ème</sup> s. avant J.-C.) conservées au Musée du Louvre (Walter, 1998), mais aussi dans la polychromie de stèles gravées (Vergina, Macédoine ; Demetriade ; Thessalie...), ainsi que sur des peintures murales de plusieurs tombes (Finikas, Palmettes...) (Brecoulaki, 2002 ; Kakoulli, 2002). Le blanc de plomb y est utilisé comme sous-couche, mais également en mélange avec des couleurs (Brecoulaki, 2000). L'utilisation du blanc de plomb comme pigment est également attestée dans les portraits du Fayoum (Stout, 1932 ; Ramer, 1979).

Le blanc de plomb va alors ensuite se diffuser dans l'ensemble du monde Romain. Les premières descriptions de sa fabrication sont alors données par plusieurs auteurs, d'abord par Théophraste (IV<sup>ème</sup> s. av. J.C)<sup>1</sup>, puis par Vitruve (I<sup>er</sup> s. av. J.C)<sup>2</sup>, Dioscoride (I<sup>er</sup> s.)<sup>3</sup> et Pline l'Ancien (I<sup>er</sup> s.)<sup>4</sup>.

La synthèse du blanc de plomb qui est décrite par ces auteurs variera très peu au cours des âges et repose sur la transformation du plomb métallique lors de son exposition à des vapeurs d'acide acétique (vinaigre) dans un milieu en fermentation (fumier). Bien que le mécanisme réactionnel ne soit alors que partiellement connu, il peut être résumé en trois étapes principales :

- Des morceaux de plomb métallique sont exposés à des vapeurs de vinaigre et sont attaqués chimiquement.

---

<sup>1</sup> Théophraste, De lapidibus, 56 ; Sur les pierres

<sup>2</sup> Vitruve, De Architectura, 8, 6, 1

<sup>3</sup> Dioscoride, 5, 88, 1

<sup>4</sup> Pline l'Ancien, Histoire Naturelle, 34, 175

- L'environnement en fermentation (température modérément élevée, présence de dioxyde de carbone) provoque une réaction de formation des carbonates de plomb.

- La substance blanche obtenue est grattée de la surface du plomb, puis broyée jusqu'à obtention d'une poudre.

Pline l'Ancien donne ainsi une description détaillée de la synthèse de la céruse dans son *Histoire Naturelle* :

« [...] *Le psimythion, c'est-à-dire la céruse, est fourni aussi par les forges de plomb ; la meilleure céruse vient de Rhodes. On la fait de râpures de plomb très menues, qu'on met au-dessus d'un vase rempli de très fort vinaigre ; ces râpures se dissolvent ainsi. Ce qui tombe dans le vinaigre est séché, moulu, tamisé, mêlé de nouveau à du vinaigre, divisé en trochisques, et séché au soleil en été. [...]* »

Un procédé très similaire est également détaillé par Dioscoride :

« *Le psimythion se prépare ainsi : dans un petit pithos (grosse jarre à ouverture large qui permet la conservation des liquides ou des grains) ou dans une marmite pansue en terre cuite, verse du vinaigre extrêmement fort, mets sur l'embouchure du vase une briquette de plomb, alors que tu avais posé au préalable une claie de roseaux ; sur celle-ci (scil. la briquette) place des protections afin que le vinaigre ne s'évapore pas ; jusqu'à ce qu'elle s'écoule tombant à travers (scil. la clayette) ; alors décantez le liquide surnageant propre, verser la matière gluante dans un vase et faites sécher au soleil. Puis, vous devez la moudre dans un moulin à main ou la broyer d'une autre manière et la tamiser. Après cela, le restant du solide doit être finement broyé et tamisé ; et refaire tout cela alternativement une troisième et une quatrième fois. Le meilleur (scil. psimythe) est celui tamisé en premier, celui qui doit être doté de pouvoirs en ophtalmologie, le deuxième choix est celui qui vient après, et ainsi de suite. Et certains, plongent < un morceau de bois > au milieu du vase, et placent dessus la paille de manière qu'elle ne touche pas le vinaigre, et, après avoir fermé l'embouchure et enduit autour, ils le laissent (reposer) et tous les 10 jours, ils enlèvent le bouchon et inspectent; et quand il y a (dissolution), ils procèdent comme il a été dit. Et si quelqu'un veut lui donner forme, il doit le délayer au vinaigre fort ; c'est*

*ainsi qu'il doit être formulé et séché au soleil. C'est pendant l'été que l'on doit effectuer ce qui a été dit ; ainsi il devient blanc et actif. Il est aussi préparé en hiver, les vases étant placés au dessus des fours à bains chauds ou des fourneaux. Car la température afférente a le même effet que le soleil. Le meilleur, semble-t-il est celui préparé à Rhodes, ou à Corinthe ou à Lacédémone (ancienne région de Sparte), le second choix étant celui de Dikéarchie. Il convient de le griller de la manière suivante. Sur des charbons ardents pose un vase de terre cuite neuf de préférence Attique, introduis le psimythe en poudre, et remue continuellement. Et quand il aura la couleur de cendre, tu vas le sortir, le refroidir et l'utiliser. Mais si tu veux le brûler, mets une poudre fine de psimythe dans une poêle creuse, pose-le sur des charbons, remue-le avec une fêrule, jusqu'à ce qu'il prenne la couleur de la sandaraque, retire-le et utilise-le. Celui qui est ainsi préparé, est appelé Sandyx par certains. Le psimythion se lave comme la Cadmie. » (Traduction G. Tsoucaris et S. Kravaritou in Welcomme, 2007).*

Et enfin par Vitruve<sup>5</sup> :

*« [...] Les Rhodiens placent au fond de grands récipients une couche de brindilles de vigne, sur laquelle ils versent du vinaigre, et sur ces brindilles ils posent des morceaux de plomb. Les récipients sont couverts pour éviter l'évaporation, et après un certain temps, lorsqu'ils sont ouverts, on trouve le plomb changé en céruse [...] »*

E. Welcomme remarque dans son travail que la cérusite existe sous une forme naturelle, mais qu'étonnamment, les anciens ont eu recours à des voies de synthèse pour produire le pigment (Welcomme, 2007). Une précision de Pline à ce sujet semble indiquer que les besoins en céruse du monde antique étaient tels qu'ils justifiaient la recherche d'une synthèse chimique de ce pigment<sup>6</sup> :

---

<sup>5</sup> Vitruve, De Architectura, 7

<sup>6</sup> Pline l'Ancien, Histoire Naturelle, 35, 19.

*« Il y avait aussi une céruse native que l'on trouvait à Smyrne, dans le domaine de Théodolus ; les anciens s'en servaient pour peindre les navires. Maintenant toute la céruse se fait avec du plomb et du vinaigre, comme nous l'avons dit. »*

Une autre explication proposée par E. Welcomme repose sur les activités liées à l'extraction de l'argent dans les mines de plomb argentifères. Le minerai le plus riche extrait des mines était dirigé vers les fours pour être fondu, tandis que le résidu était acheminé vers les laveries où l'on séparait par flottation la poudre de minerai la plus lourde de la plus légère (plynites). On mettait alors en œuvre le procédé de coupellation permettant d'enrichir le minerai de plomb en argent puis d'en extraire l'argent purifié. Une quantité importante de scories d'oxydes de plomb était ainsi produite avant d'être transformée en plomb métallique (Conophagos, 1989). L'hypothèse est que la fabrication du blanc de plomb permettait de valoriser le plomb recueilli lors de la purification des minerais d'argent. Une citation de Pline vient appuyer cette hypothèse<sup>7</sup> :

*« La scorie du plomb est employée aussi. La meilleure est celle qui approche le plus de la couleur jaune sans vestiges de plomb, ou qui a l'apparence du soufre et n'est point terreuse. On la concasse dans des mortiers, puis on la lave jusqu'à ce que l'eau prenne une couleur jaune ; on la transvase dans un vaisseau propre, et cela à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il se fasse un dépôt, qui est une substance très utile. Cette substance a les mêmes effets que le plomb, mais elle est plus active. Admirons l'expérience humaine, qui n'a rien laissé sans l'essayer de mille façons, pas même la lie et les résidus dégoûtants des choses ! »*

Si pour Pline l'Ancien, la céruse la plus estimée dans l'Antiquité est celle de Rhodes, on en produit également à Corinthe, Lacédémone et Pouzzoles (Perego, 2005). Peu de sources sont cependant disponibles pour différencier les qualités des pigments produits à cette période.

Après la chute de Rome, les Arabes reprennent la technique de fabrication de la céruse, qui se diffuse grâce à eux dans toute l'Europe. La synthèse du blanc de plomb est

---

<sup>7</sup> Pline l'Ancien, Histoire Naturelle, 34, 51

également maîtrisée en Asie dès l'Antiquité (III<sup>ème</sup> s. av. J.C), et se base sur des procédés très proches de ceux décrits précédemment (Schafer, 1956 ; Needham, 1976 ; Sheng, 1983 ; Wai, 1991).

### I.A.2 À partir du Moyen Âge

Le Moyen Âge ne voit pas d'évolution majeure du procédé de synthèse utilisé au cours de l'Antiquité. Citons ainsi ce passage de l'ouvrage *Schedula diversum Artium* du moine Théophile, daté du XII<sup>ème</sup> s.<sup>8</sup> :

*« Pour fabriquer de la céruse, faites-vous amincir des feuilles de plomb ; puis les déposant sèches dans un bois creux, (...) versez-y du vinaigre chaud ou de l'urine, et couvrez. Après un mois, levez le couvercle, et enlevant tout ce qui sera blanc, remplacez de nouveau comme auparavant. »*

Un procédé dans la continuité des techniques de synthèse antiques va ainsi être mis en place en Europe (Fig. I.1) :

- On utilise des jarres en terre cuite à deux compartiments : le compartiment inférieur est rempli de vinaigre de vin, tandis que des feuillets de plomb sont positionnés dans le compartiment supérieur, au dessus du vinaigre (sans contact direct).
- Les jarres sont enfouies sous une couche de fumier en fermentation, cela pendant une durée qui varie entre 15 et 90 jours selon les sources.
- La fermentation du fumier produit de la chaleur et des dégagements de CO<sub>2</sub> qui se combinent avec l'attaque des vapeurs acétiques du vinaigre sur le plomb pour permettre l'apparition des carbonates de plomb à la surface des feuillets.
- Le blanc de plomb est alors retiré des plaques par grattage, et tombe sous forme d'écailles qui peuvent être broyées, lavées, séchées.

---

<sup>8</sup> Théophile, *Schedulda diversum artium*, 3, 2, 20

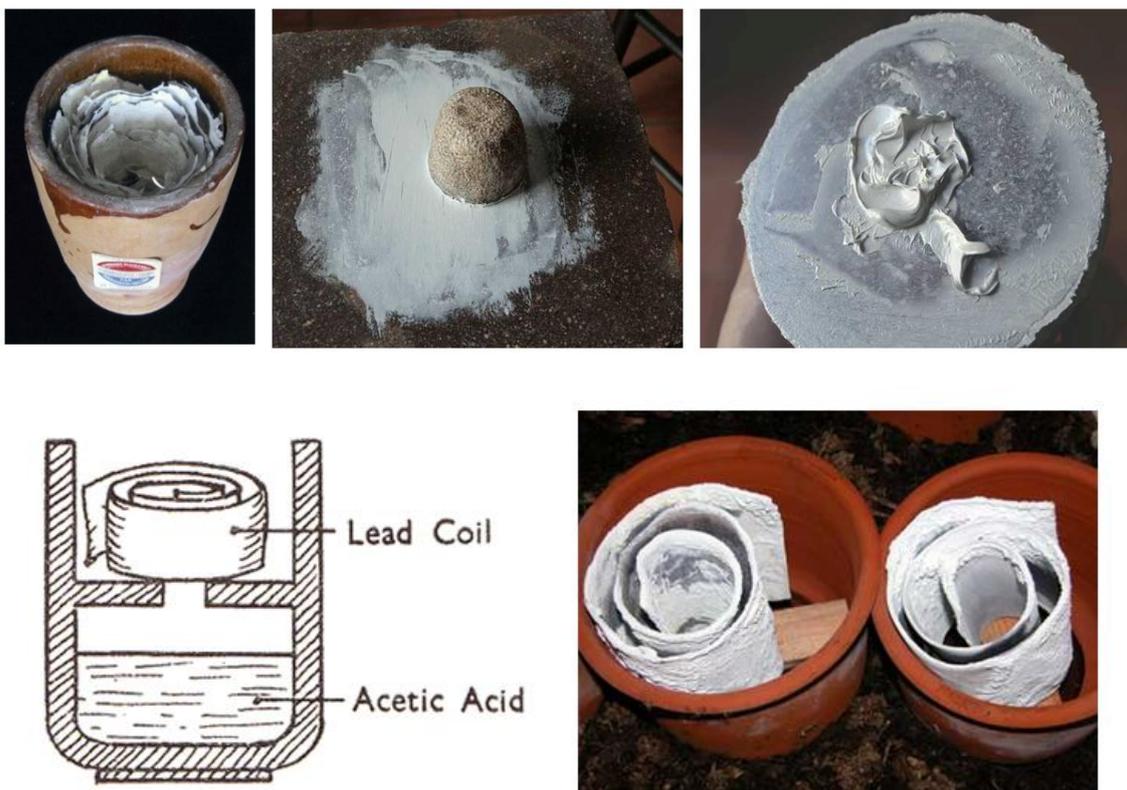


Figure I.1 : Quelques étapes de la fabrication du blanc de plomb (Stols-Witlox, 2011 ; Baty, 2012).

Le procédé permet d'obtenir un blanc de plomb d'excellente qualité, et va être utilisé jusqu'au XIX<sup>ème</sup> s. sans modification significative. Le pigment ainsi produit va être intensivement employé dans le domaine de la peinture en continuant à être utilisé dans celui des cosmétiques, (Watin, 1773 ; Doerner, 1949 ; Harley 1982).

Une remarque importante doit ici être faite. Dans les sources historiques datées du Moyen Âge (particulièrement autour du XII<sup>ème</sup> s.), on trouve parfois la trace d'une méthode de synthèse semblant très similaire à celle qui vient d'être décrite, à une différence près d'importance, qui réside dans le scellage des pots contenant le plomb métallique enfouis sous le fumier. Il est parfois conseillé de veiller à ce que ce scellage soit le plus fort possible, afin qu'aucun gaz ne puisse circuler (Clarke, 2009) : il est alors difficile de concevoir que le dioxyde de carbone puisse atteindre le plomb métallique. Le produit de corrosion alors recueilli ne peut être que de l'acétate de plomb, plus ou moins hydraté. Pour D. V. Thompson, il est possible que cette variante par rapport à la méthode de synthèse classique soit volontaire, car le pigment issu de cette méthode de fabrication particulière était

immanquablement soumis à un procédé post-synthèse particulier : un grillage doux à l'air libre, ou une exposition prolongée au soleil (Thompson, 1956). Il est possible que cette chauffe ait eu pour but l'obtention d'un carbonate de plomb à partir de l'acétate. Cette recette rappelle que certains procédés antiques ne semblent pas non plus reposer sur une source de CO<sub>2</sub>, notamment la synthèse décrite dans le texte de Vitruve cité plus haut. Une question cruciale portant sur le mécanisme réel de la synthèse peut alors être posée : les phases carbonates de plomb sont-elles issues d'une évolution (plus ou moins spontanée) de l'acétate de plomb ?

B. Berrie indique que Venise est le principal centre de production du blanc de plomb comme pigment de peinture, du Moyen Âge jusqu'au XVII<sup>ème</sup> s. (Berrie, 2011). Des quantités extrêmement importantes de matériaux bruts sont alors acheminées vers la ville, afin d'être transformées en blanc de plomb, qui est réexpédié dans toute l'Europe, ou bien employé localement. Les archives de Venise font état de la présence d'au moins une fonderie de plomb et d'une manufacture de blanc de plomb, ainsi que d'une boutique spécialement dédiée à la vente du blanc de plomb, sur le pont du Rialto, dans le cœur commerçant de la ville.

À la fin du XVI<sup>ème</sup> s., la méthode de synthèse du blanc de plomb évolue pour répondre à une demande en pigment qui ne cesse d'augmenter. Le **procédé d'empilement** est alors mis au point. Les pots contenant le vinaigre et le plomb qui se présente désormais sous forme de rouleaux sont empilés sur plusieurs strates successives de fumier. Le temps de réaction est augmenté, pour permettre une attaque suffisante d'un maximum de feuillets de plomb. On peut ainsi parler d'une quasi-industrialisation de la synthèse, produisant des quantités très importantes de blanc de plomb. Cette variante améliorée, représentée en Figure I.2, connaît un essor important en Hollande, si bien qu'il deviendra courant de la désigner sous l'appellation de procédé hollandais.

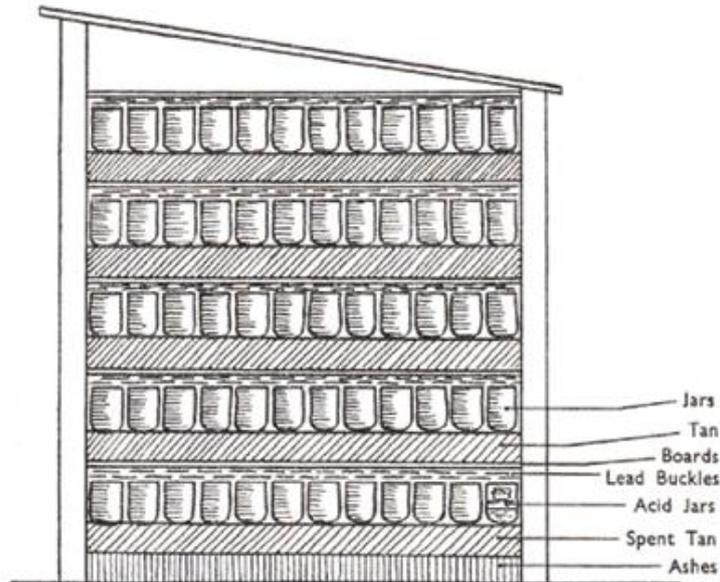


Figure I.2 : Le procédé d'empilement - variante utilisant des couches d'écorce à tanin à la place du fumier (Baty, 2012). Jars : pot, Tan : tanin, Boards : planches, Lead Buckles : rouleaux de plomb métallique, Acid Jars : acide acétique contenue dans les pots, Ashes : couche de cendres.

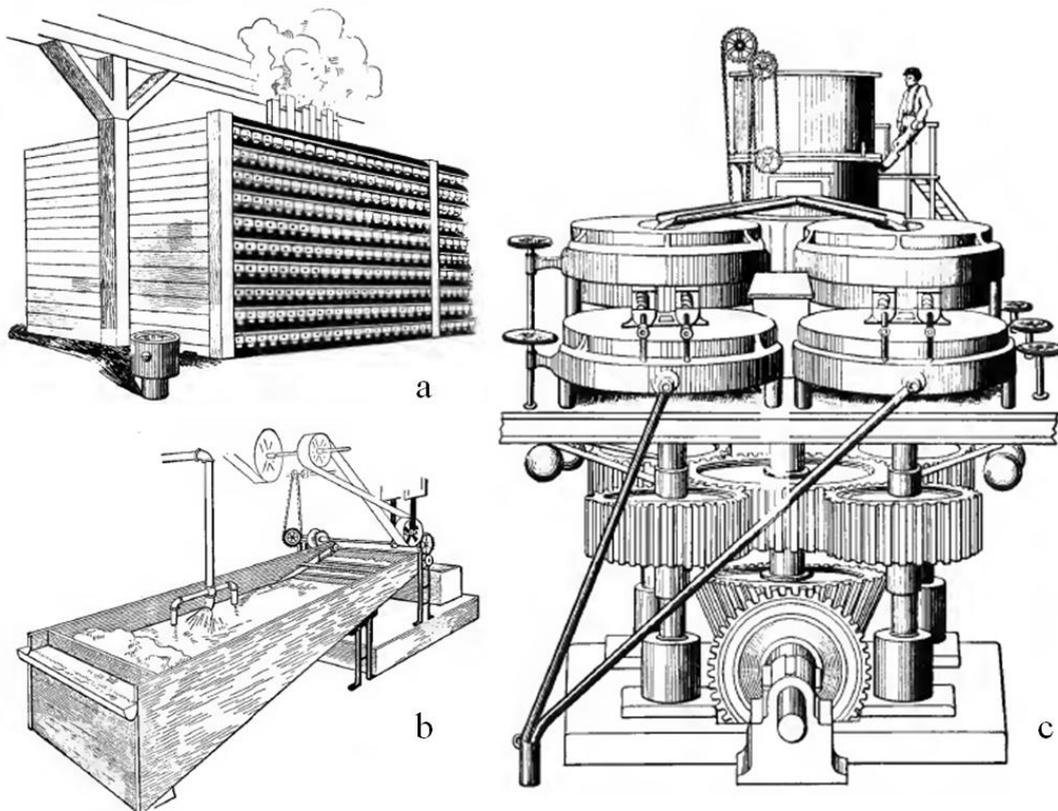
Le procédé d'empilement est introduit dans d'autres pays européens (Pomet, 1694 ; Dossie, 1758) avec des résultats variés, tant le savoir-faire hollandais est manquant (Stols-Witlox, 2011). Ainsi, au XVII<sup>ème</sup> s., la fabrication est conséquente en Angleterre, où au moins quatre localités sont connues pour leur production de blanc de plomb avant qu'un monopole ne soit accordé à l'une d'entre elles en 1622 (Harley, 1982).

À partir du XVIII<sup>ème</sup> s., la céruse est employée en quantités considérables dans l'industrie du bâtiment afin de blanchir les murs (Nègre, 2002). Cette utilisation du pigment se poursuit jusqu'au XIX<sup>ème</sup> s. et nécessite une amélioration des rendements de production. La fin du XVIII<sup>ème</sup> s. voit également apparaître les premières propositions de méthodes de substitution au procédé hollandais. Citons ainsi par exemple le brevet accordé à R. Fishwick pour « son invention d'une nouvelle méthode de fabrication du blanc de plomb » en 1787 (*Repertory of Arts and Manufactures*, 1795).

### I.A.3 Du XIX<sup>ème</sup> au XX<sup>ème</sup> siècle

La découverte, dès la fin du XVIII<sup>ème</sup> s., du dioxyde de carbone permet une meilleure compréhension des mécanismes de formation du blanc de plomb, et la mise en œuvre d'une approche plus scientifique de sa voie de synthèse. Les procédés sont rationalisés au maximum, l'ensemble des paramètres tend à être optimisé : dimension des plaques de plomb, hauteur de l'empilement, nombre de pots... (Fig I.3a). À partir du XIX<sup>ème</sup> s., de véritables usines entièrement dédiées à la fabrication du blanc de plomb sont ouvertes. De nombreux ouvriers y travaillent, permettant une augmentation considérable de la production.

Les sources documentaires se multiplient au XIX<sup>ème</sup> s., et contiennent des descriptions très détaillées du procédé d'empilement tel qu'il était alors mis en œuvre (Montabert, 1829 ; Mérimée, 1830 ; Ure, 1853 ; Bradshaw, 1890 ; Goodell, 1892 ; Sabin, 1920 ).



*Figure I.3 : La synthèse industrielle du blanc de plomb aux U.S.A, au début du XX<sup>ème</sup> s. a) Procédé d'empilement b) Lavage du pigment c) Broyeur à blanc de plomb (Holley, 1909).*

Une légère modification du procédé est adoptée en Angleterre : le fumier est remplacé par de l'écorce à tanin (Mérimée, 1830 ; Goodell, 1892). Bien que le procédé soit alors plus long, il permet de maintenir une température plus uniforme dans l'ensemble de l'empilement, et d'éviter la formation de sulfate de plomb, résultante de la présence de sulfures dans le fumier (Hurst, 1892).

Les progrès réalisés à cette époque dans le domaine physico-chimique vont mener aux premières caractérisations du pigment. La formule de l'hydrocérusite est ainsi associée au blanc de plomb dès le début du XX<sup>ème</sup> s. (Holley, 1909).

La découverte du dioxyde de carbone va également permettre une multiplication de nouveaux procédés de fabrication du pigment : la plupart des pays européens vont tenter avec plus ou moins de succès de nouvelles voies de synthèse du blanc de plomb, cela pour deux raisons.

La première est économique : l'ère industrielle débutant, les brevets innovants se multiplient et se diffusent rapidement. Mérimée décrit ainsi une variante au procédé hollandais, adoptée en Autriche qui utilise la chaleur d'une étuve au lieu de celle du fumier : des plaques de plomb sont exposées aux vapeurs du vinaigre dans des caisses en sapin (Fig. I.4). Le dioxyde de carbone est apporté grâce à l'ajout de tartre brut ou même de marbre au vinaigre de lie de vin. Un conduit de chaleur passant en dessous des caisses permet de monter la température intérieure à 30°C, juste en dessous de la température d'évaporation du vinaigre. Quinze jours suffisent pour que la totalité du plomb soit transformée en blanc de plomb, alors appelé « blanc de Krems » (Mérimée, 1830 ; Riffault, 1850 ; Ure, 1853). Ce procédé permet d'éviter la formation de sulfure de plomb et donc d'un noircissement du pigment. Le pigment obtenu via le procédé de Krems semble s'être imposé un certain temps comme un substitut valable au blanc de plomb issu du procédé d'empilement, comme en attestent ses nombreuses mentions dans les sources historiques de l'époque.

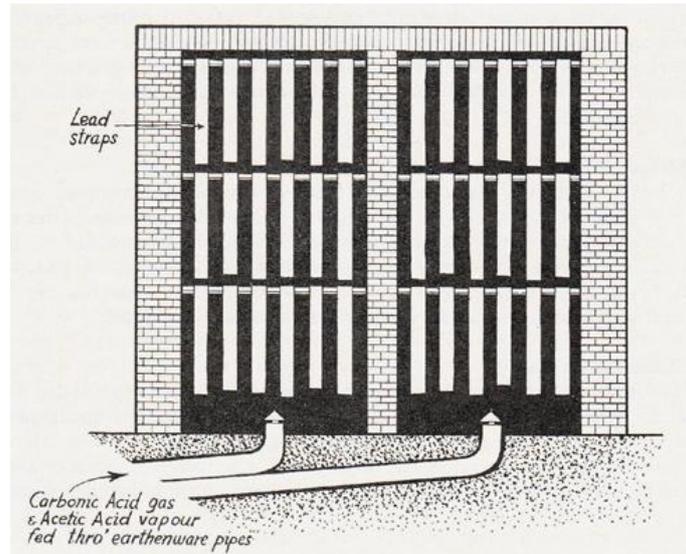


Figure I.4 : Le procédé de Krems : les lames de plomb métallique (*lead straps*) sont suspendues, et un flux de  $\text{CO}_2$  et de vapeurs d'acide acétique est injecté au niveau du sol de la structure construite pour abriter la corrosion (Baty, 2012).

La seconde est médicale : la multiplication des ateliers de production adoptant le procédé hollandais entraîne une forte augmentation des cas de saturnisme : la céruse broyée à l'état sec entraîne en effet la formation de poussières inhalées à longueur de journée par les travailleurs (Fig. I.5) ; les industriels sont alors sommés de proposer de nouvelles voies de synthèse inoffensives pour les ouvriers (Thibaut, 1907 ; Heckel, 1934 ; Lestel, 2002). Remarquons que les effets nocifs du plomb sur l'organisme étaient connus dès l'Antiquité (Hodge, 1981). Citons ainsi Vitruve<sup>9</sup> : « *Les tuyaux de poterie ont cet avantage qu'il est facile de les bien réparer quand ils en ont besoin, et que l'eau y est bien meilleure que dans des tuyaux de plomb, dans lesquels il s'engendre de la céruse, que l'on regarde comme fort dangereuse pour le corps ...* »),

---

<sup>9</sup> Vitruve, De Architectura, 8



Figure I.5 : Le démontage de l'empilement : les ouvriers ne sont protégés que par de simples masques de tissu (Baty, 2012).

En France, la *Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale* propose dès sa création, en 1801, un prix pour le perfectionnement des céruses, en exigeant un procédé économique permettant l'obtention d'un pigment de qualité comparable au blanc de plomb « hollandais ». Le prix est remporté par MM. Brechoz et Le Sueur, à Pontoise. Ce procédé est amélioré par le chimiste Thénard, qui propose une voie de synthèse mise en œuvre à partir de 1809 dans son usine de Clichy (on parle alors souvent de procédé Clichy). Cette synthèse rapide se déroule en milieu aqueux, afin d'éviter la diffusion de particules de plomb nocives dans l'air : on utilise de la litharge (oxyde de plomb) réagissant avec le vinaigre et le  $\text{CO}_2$  barbotant dans la solution. Pour une description très détaillée, on pourra par exemple se reporter à l'ouvrage de G. Petit, « *Céruse et blanc de zinc* » (Petit, 1907). Bien que le gouvernement français ait apporté tout son appui à l'utilisation du blanc de Clichy, il est probable que le pigment obtenu n'ait pas donné entière satisfaction : Pulsifer assure en 1888 que la majorité des usines ayant tenté d'adopter ce procédé de synthèse reviennent peu à peu au procédé hollandais (Pulsifer, 1888). Cependant, dans un souci de rentabilité toujours plus grand, le procédé hollandais est encore amélioré : le plomb va désormais se présenter sous la forme de grilles, offrant une plus grande surface à l'attaque du métal que les lames (Petit, 1907 ; Coffignier, 1924).

Notre étude se concentrant principalement sur le pigment blanc de plomb « préindustriel », nous ne détaillerons pas les nombreux procédés de synthèses et appareillages proposés à partir de la fin du XVIII<sup>ème</sup> s. De nombreux procédés tentent en effet

de se substituer au procédé hollandais. Si un grand nombre sont toujours basés sur la corrosion du plomb métallique, des méthodes de précipitation voient le jour (Leuchs, 1829). Un grand nombre de ces nouvelles voies de synthèse est décrit en détail par de nombreux auteurs (Hurst, 1892 ; Holley 1909 ; Sabin, 1920 ; Coffignier, 1924) ou encore dans le *Dictionnaire Lamy* : procédés *Carter, Matheson, Rowley*, ou encore procédés *anglais, russe...* De même, mentionnons un article du *British Medical Journal* présentant une méthode de manufacture du blanc de plomb par électrolyse (BMJ, 1896). Du fait de la multiplication des voies de synthèse, et de l'usage toujours plus important du blanc de plomb, la production va être considérablement augmentée : C. D. Holley la décrit en 1909 comme l'une des plus importantes industries des États-Unis : sur 331000 tonnes de plomb extraites en 1907, plus d'un tiers est utilisé pour la production de pigment (Holley, 1909).

Notons que ces essais de modernisation se solderont par des échecs répétés, aucun procédé ne permettant ni d'obtenir un pigment de qualité comparable à celui obtenu par méthode d'empilement (De Vlieger, 1989), ni de diminuer le nombre de malades du saturnisme dans les usines, malgré le fait que les synthèses soient désormais effectuées en milieu aqueux. Ainsi, en 1893, un rapport de la Commission Parlementaire Britannique conclut que :

*« Il n'existe aujourd'hui aucun substitut au carbonate de plomb élaboré par l'ancien procédé d'empilement Hollandais ».*

La céruse est officiellement interdite à la vente dès 1915 (Lestel, 2002), mais est encore proposée à l'achat au détail jusqu'en 1950. Cependant, dès 1920, les blancs de zinc puis de titane vont peu à peu s'imposer comme substituts au blanc de plomb, aussi bien pour la peinture en bâtiment que pour les œuvres peintes. Si les propriétés couvrantes du blanc de zinc ont souvent été jugées mauvaises (Soudée, 1850 ; Lestel, 2002), le blanc de titane supplantera finalement définitivement le blanc de plomb avant la moitié du XX<sup>ème</sup> s.

Depuis sa découverte au cours de l'Antiquité jusqu'à la fin de son emploi extensif au XX<sup>ème</sup> s., le blanc de plomb s'est donc imposé comme un matériau omniprésent dans l'activité des hommes en Occident. La place unique qu'occupe ce pigment dans les sociétés européennes, combinée à son omniprésence au sein de la peinture l'explique bien. Néanmoins, les matériaux utilisés par l'homme - et particulièrement ceux qu'il obtient par

transformation de produits naturels - n'existent que très rarement à un degré unique de sophistication. Le blanc de plomb ne fait pas exception, et les artistes ont de tout temps eu le choix entre diverses qualités de pigment.

## I.B Qualités de blanc de plomb

Nous nous intéresserons particulièrement dans cette partie au procédé d'empilement, employé de manière continue du Moyen Âge au XIX<sup>ème</sup> s. afin de fournir les peintres en blanc de plomb. La qualité du pigment issu de cette voie de synthèse pouvait cependant varier en fonction des conditions de réaction, mais également en fonction des procédés post-synthèse utilisés.

Les sources historiques mentionnent très tôt l'existence de plusieurs qualités de blanc de plomb, pouvant être utilisées au sein du même ouvrage. Ainsi, on trouve trace en 1352 d'une commande de matériaux de peinture destinés à la reconstruction de la chapelle de Saint Stephen à Westminster, par deux peintres Italiens (Pulsifer, 1888). Au sein des divers objets commandés, on trouve plusieurs qualités de blanc de plomb à des coûts différents :

	£	s	d
<i>51 pounds white lead at 2 ½ d</i>	0	10	7 ½
<i>53 pounds white lead at 3 ½ d</i>	0	15	5
<i>3 pounds white lead *</i>	0	1	0

\* soit 4 d par livre

*Tableau I.1 : Prix de trois commandes de blanc de plomb, de qualités différentes (Pulsifer, 1888).*

De manière identique, dans un travail portant sur les matériaux de peinture commandés par la cour Bourguignonne entre 1375 et 1419, et issu de la compilation d'un grand nombre de sources historiques, S. Nash relève que le prix des différents blancs de plombs livrés s'étend entre 45 et 80 ducats (Nash, 2010). De plus, la cour était livrée en *blanc de plomb* mais également en *blanc de paille*. Cette dernière appellation, si elle a pu être associée à la calcite, est définie dans le manuscrit Erfurt (c. 1300) comme portant sur un

pigment issu de plaques de plomb et d'urine, c'est-à-dire une recette connue, bien que rare, de manufacture du blanc de plomb (ceci est renforcé par le fait que le *blanc de paille* est évalué à 45-60 ducats/livre, contrairement à la craie qui ne vaut que 5 ducats/livre). S. Nash montre ainsi que si le meilleur *blanc de plomb* (80 ducats/livre) coûte deux fois le prix du *blanc de paille*, le blanc de plomb le moins cher a une valeur presque identique au *blanc de paille* (Nash, 2010). Il est également intéressant de constater que si les pigments blancs étaient livrés en quantités importantes (272½ livres de *blanc de plomb* et 207½ de *blanc de paille*), les livraisons de blanc de plomb sur l'intervalle de temps considéré étaient bien moins fréquentes, et correspondent à dessein à des projets spécifiques. Le blanc de plomb a ainsi été préféré pour les deux chapelles les plus prestigieuses de l'église de la Champmol (France) : l'oratoire ducal et la chapelle de Guy de la Trémoille.

Enfin, dans un travail portant sur le marché des matériaux de peinture à la Renaissance florentine (1400-1600), S. Kubersky-Piredda montre également que les marchands de couleur proposent plusieurs qualités de blanc de plomb à des prix variables (Kubersky-Piredda, 2010). Ainsi, en 1471, Tommaso di Giovanni offre du blanc de plomb « fin » (*Biacha fine*) à 4,7 *soldi*/livre, du blanc de plomb « cru » (*Biacha cruda*) à 5,7 *soldi*/livre. Quelques années plus tard, en 1504, le même marchand propose en sus de ces deux produits du blanc d'Alexandrie (*Biacha alesandrina*) à seulement 3,5 *soldi*/livre. Remarquons que sur l'ensemble des catalogues de marchands étudiés sur cette période de deux siècles, le blanc vendu le plus cher est inmanquablement le blanc de Venise (*Biacha veneziana*).

On observe ainsi des écarts significatifs de prix : dès le Moyen-âge, les artistes (et leurs employeurs !) établissaient des différences de qualité pour le même type de pigment. De même, on constate que les matériaux de plus haute qualité étaient réservés aux œuvres les plus prestigieuses.

Les mentions de prix différents entre des produits de qualités variées sont également nombreuses après le Moyen Âge. Dans une liste de prix établie à Londres en 1532, la « céruse » coûte deux fois plus cher que le « blanc de plomb ». À l'inverse, dans une liste de matériaux de peinture datée de 1673 et soumise à l'accord pour achat de la Cour Royale de Copenhague, le « blanc de céruse » est seulement évalué aux 2/3 du prix du « blanc de plomb » (Berrie, 2011). On constate que les différences de qualités s'accompagnent d'une

terminologie parfois difficile à appréhender, sur laquelle nous reviendrons dans la partie suivante de ce travail.

Comme mentionné précédemment, le blanc de plomb produit à Venise s'exportait dans toute l'Europe (Pomet, 1694 ; Pulsifer, 1888). Sa réputation était telle qu'à partir du XVI<sup>ème</sup> s., un blanc de haute qualité pouvait être désigné sous le nom de *blanc de Venise* (notons cependant qu'au cours de ce siècle, le terme de *blanc de Venise* pouvait être appliqué aussi bien à un pigment très pur qu'à un mélange de blanc de plomb et de craie, censé garantir l'obtention d'une peinture de haute qualité (Montabert, 1829). Citons parmi les témoignages de la grande qualité du blanc de plomb Vénitien celui du médecin Pietro Andrea Mattioli qui, dans ses commentaires de Dioscoride datés des années 1450 déclarait :

« *La céruse de Venise est la meilleure, mais elle est également produite dans d'autres villes* »

De même, M. P. Merrifield notait que l'Espagnol Francisco Pacheco, dans son traité de 1649, déclarait le meilleur blanc de plomb comme étant celui produit à Venise (Merrifield, 1849). Par ailleurs, on a pu constater ci-dessus que cette réputation semble avoir été établie dès la Renaissance (Kubersky-Piredda, 2010).

L'existence des différentes qualités peut être expliquée par plusieurs facteurs rentrant en jeu lors de la production du pigment.

#### I.B.1 Variation des conditions thermodynamiques et des réactifs

Notons dans un premier temps que la pureté des matières premières utilisées lors de la synthèse (particulièrement celle du plomb métallique) variait sans aucun doute d'un atelier de production à l'autre. Ainsi, La Hire assure qu'utiliser un plomb sale fournirait un blanc de plomb de teinte grise ou jaunâtre (La Hire, 1730).

Un produit de bonne qualité nécessite un contrôle précis de nombreux paramètres au cours de la synthèse, tels que le temps de réaction, la chaleur environnant les pots, la force du vinaigre (c'est-à-dire la quantité d'acide qu'il contient), la forme des pots, le degré de ventilation, et inévitablement d'une part de hasard.

On peut constater que les temps de réaction et les réactifs conseillés varient d'un traité à l'autre, cela du Moyen Âge jusqu'au XIX<sup>ème</sup> s. Notamment, la source de dioxyde de carbone, outre le fumier peut être constituée de tannins d'écorce en décomposition, comme visible sur le graphique de la Figure I.6.

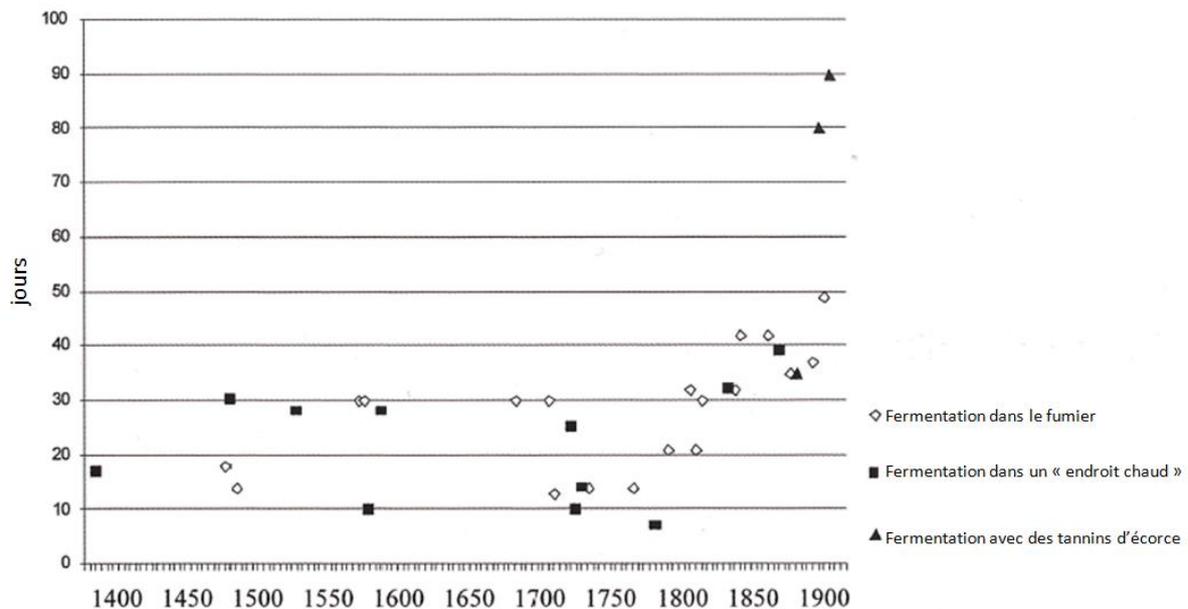


Figure I.6 : Temps de réaction (en jours), pour 3 différentes sources de CO<sub>2</sub>, relevés dans les sources historiques d'Europe du nord, entre 1400 et 1900 (Stols-Witlox, 2011).

De même, si le vinaigre de vin était réputé pour sa qualité, le vinaigre de bière, particulièrement populaire en Hollande pour son prix bas a probablement été très largement utilisé (De Vlieger, 1989). Des vinaigres de mélasse, de houblon et de fruits sont également mentionnés dans certaines sources (Ure, 1853).

Pour le choix des réactifs utilisés au sein de l'empilement, différentes méthodes sont proposées. M. P. Merrifield a ainsi relevé dans plusieurs anciens traités de peinture datés du Moyen-âge les recettes prônées par différents auteurs (Merrifield, 1849) :

- Théophile (XII<sup>ème</sup> s.) : vinaigre chaud ou urine, pendant un mois.
- Manuscrit de Petrus de St Audemar (fin du XII<sup>ème</sup> s.) : vinaigre « très fort », les plaques de plomb sont disposées sur un réseau de brindilles. Le pot est scellé à l'aide d'argile ou de ciment pour « qu'aucun air ne s'en échappe », pendant un mois.

- Manuscrit *Secretum Philosophorum* (fin du XIII<sup>ème</sup> s.) : identique au Manuscrit de Petrus de St Audemar.
- Manuscrit de Bologne (1482) : vinaigre « très fort », pendant deux mois.
- Manuscrit de Bruxelles (1653) : vinaigre « très fort », branches de sarment de vigne, dans des tonneaux de bois.

Les modifications dans les recettes entraînaient des variations de différents paramètres de la synthèse : vitesse de corrosion du plomb, pression de CO<sub>2</sub>, température, pH...

Une fois le procédé d'empilement largement adopté sous sa forme la plus aboutie (superposition de nombreuses rangées contenant beaucoup de pots), plusieurs sources mentionnent que, s'il permet une augmentation considérable des quantités de blanc de plomb produites, le procédé s'accompagne de problèmes d'homogénéité au sein de l'édifice du fait des différentes intensités de fermentation du fumier : des qualités variables de pigment sont alors produites (Hurst, 1892). Plusieurs sources rapportent de plus des problèmes d'effondrements, de variations de températures non souhaitées, ou encore une mauvaise circulation de l'air, constituant autant de variations des conditions thermodynamiques au cours de la synthèse (Riffault, 1850).

Notons enfin qu'un inconvénient du procédé hollandais réside dans le fait qu'il ne menait pas à un pigment d'une parfaite blancheur : un aspect légèrement grisâtre pouvait être observé, dû à des traces de plomb métallique non corrodé, ou à la présence de sulfure de plomb résultant d'hydrogène sulfuré dans les émanations du fumier en fermentation. Le procédé de Krems, décrit plus haut, permettait d'éviter la formation de ce sulfure de plomb, et donc l'apparition de la teinte grisâtre en n'utilisant pas de fumier.

### I.B.2 Les procédés post-synthèse

Les procédés mis en œuvre une fois le pigment brut recueilli sur les plaques de plomb métallique, font intégralement partie du processus d'élaboration du blanc de plomb (Caley, 1946, 1956). On trouve une première mention de ce qui peut être considéré comme un procédé post-synthèse au cours de l'Antiquité : Héraclius parle ainsi d'un pigment gratté des

plaques de plomb, placé dans un nouveau pot sur un feu puis mélangé jusqu'à obtention d'une couleur « blanche comme la neige »<sup>10</sup>.

À partir du Moyen Âge, le pigment issu du procédé de synthèse traditionnel se présente comme une poudre grossière, en écaille, pouvant éventuellement contenir du plomb métallique non corrodé et des impuretés diverses dont il est nécessaire de se débarrasser. Le pigment pouvait être vendu sous cette forme, qui présentait l'intérêt de ne pas avoir été altérée (le peintre se procurant cette poudre était sûr de ne pas être trompé sur la qualité de son achat), ou bien passer par plusieurs procédés post-synthèse successifs, dont les principaux sont le broyage, le lavage, le chauffage et l'exposition au soleil. Ces quatre procédés pouvaient être adoptés simultanément, ou indépendamment, et comportaient de nombreuses variantes. L'emploi d'au moins l'un d'entre eux était quasi-systématique : si le peintre choisissait de se procurer un pigment brut, il réalisait lui-même les traitements qu'il souhaitait.

Ainsi, en 1551, l'inventaire des propriétés de Giovanni Griffalconi, fabricant de blanc de plomb à Venise, inclut une échoppe entièrement dédiée au travail sur le pigment après synthèse. Au sein de cet atelier, on trouve au moment de la réalisation de l'inventaire : un banc de broyage, ainsi que plusieurs barils de blanc de plomb, dont certains sont encore « à broyer ». Dans une autre échoppe « où l'on lave le blanc de plomb », étaient placés trois broyeurs (moulins), six gros tonneaux équipés de cerceaux de fer dans lesquels on faisait « tremper le blanc de plomb », une bassine de cuivre pour le laver, et des contenants servant à transporter le pigment et l'eau. Une autre liste datée de 1560 d'un autre fabricant vénitien de couleurs fait état de possessions similaires, accompagnées de tonneaux servant à « laver l'eau pour le blanc de plomb » et de nombreux broyeurs. Des moules en céramique sont aussi présents, pour donner sa forme finale au blanc de plomb avant la vente. Dans tous les inventaires, on trouve également différents types de tonneaux de vinaigre (Berrie, 2011).

---

<sup>10</sup> Héraclius, *De Coloribus et artibus romanorum*, 36, 288

### *I.B.2.a Broyage*

Le broyage du pigment (sur pierre) pouvait avoir lieu à sec ou dans différents liquides (eau et vinaigre majoritairement, mais aussi huile, lait ou encore urine). Les traités recommandent souvent des broyages multiples, parfois successivement dans des media différents. Ainsi, J.-F. Watin conseille un broyage à quatre reprises à l'eau : selon lui, plus le pigment est broyé, plus il devient blanc et fin (Watin, 1773). Ce procédé est essentiel pour J.-F. Watin, qui déconseille de mettre le pigment à l'huile s'il n'a pas subi ce traitement. De même, A. H. Sabin juge que la finesse du blanc de plomb est une qualité très désirable du pigment, et que toutes « grosses particules » sont à proscrire (Sabin, 1920). Notons que ce que A. H. Sabin nomme « grosses particules » sont des fragments de la croûte de blanc de plomb formée sur les plaques de plomb au cours de la synthèse, pouvant être normalement subdivisées en plus petits objets, mais échappant fréquemment à des broyages peu minutieux. Dans tous les cas, il préconise l'emploi de particules de pigment les plus fines possible.

Le broyage dans le vinaigre était systématiquement suivi d'un lavage à l'eau, afin de se débarrasser de toute trace d'acide acétique encore présente. Certaines recettes indiquent qu'un broyage dans le vinaigre pouvait entraîner un noircissement du pigment, qui était annulé par un lavage à l'eau (Barrow, 1735).

### *I.B.2.b Lavage*

Le lavage, qui pouvait avoir également été réalisé à plusieurs reprises s'effectuait dans l'eau ou le vinaigre. Pour C. Le Pileur d'Apligny et D. King, le lavage au vinaigre servait à ôter les traces d'acétate de plomb, espèce chimique souvent considérée comme nocive à la qualité de la peinture (Le Pileur d'Apligny, 1779 ; King, 1653). A. H. Sabin réfute cet argument, arguant qu'aucune étude ne semble avoir prouvé le rôle négatif de ce sel de plomb dans l'obtention d'une peinture de qualité. Pour cet auteur, le lavage a été utilisé de tout temps afin de se débarrasser des petits éclats de plomb métallique pouvant être présent dans le pigment, de particules plus « grossières » ayant échappé à un premier broyage à l'eau, et d'éventuelles saletés présentes à la suite de la synthèse (Sabin, 1920). Quoi qu'il en soit,

l'étude menée au cours du HART Project<sup>11</sup> a permis de montrer que plusieurs cycles de lavage à l'eau permettent bien de retirer toute trace d'acétate de plomb.

Précisons que le lavage pouvait être complété par une étape de lévigation, c'est-à-dire une combinaison de broyage et de décantation dans un tube rempli d'eau : les écailles de pigment sédimentaient le plus rapidement du fait de leur taille importante, suivies des grosses particules, tandis que les plus petites restaient en suspension. Cette étape, décrite en détail par King, permettait ainsi une sélection de la taille des particules : à l'aide de plusieurs cycles de lavage, décantation et récupération, le pigment était finalement obtenu sous la forme d'une poudre composée de particules de taille très homogène (King, 1653). Le procédé de décantation fut très développé au XIX<sup>ème</sup> s. et de nombreuses variantes sont alors proposées (Mérimee, 1830 ; Schmidt, 1857).

Un lavage méticuleux pouvait ainsi servir non seulement à obtenir un pigment le plus propre possible, mais également à effectuer un choix quant à la taille des particules composant le pigment.

#### *I.B.2.c Chauffage*

Comme mentionné précédemment, des sources historiques remontant à l'Antiquité conseillent de chauffer le pigment en milieux aqueux ou à l'air. Au Moyen Âge, on trouve également la trace de ce procédé. Ainsi, dans le manuscrit anglo-latin *Secretum Philosophorum*, écrit entre la fin du XIII<sup>ème</sup> et le début du XIV<sup>ème</sup> s., on trouve dans la recette portant sur le blanc de plomb (Clarke, 2009) :

*« Prends le blanc de plomb récolté sur des feuilles de plomb comme indiqué auparavant, et place-le dans un pot sur le feu, et remue fréquemment jusqu'à ce que le blanc devienne comme neige. Puis enlève-le du feu et recueille ce qui est devenu plus blanc et beau, et qui est appelé céruse ».*

---

<sup>11</sup> Le Hart Project, réalisé principalement à l'ICN (Amsterdam) entre 2002 et 2005, coordonné par L. Carlyle et faisant partie du *De Mayerne Programme*, portait sur des reconstitutions précises de matériaux anciens de la peinture, en accord avec les recettes antiques. Le blanc de plomb était omniprésent au sein de ce projet, puisqu'ont été notamment étudiées son interaction avec les huiles, sa rhéologie et la formation des savons de plomb. Pour plus de détails, voir (Carlyle, 2005).

D'autres sources plus tardives conseillent de chauffer le blanc de plomb dans l'eau. Ainsi, en 1601, Birelli indique (in Stols-Witlox, 2011) :

« [...] pour chaque livre de cette farine [le blanc de plomb], ajoute deux onces d'eau et place le sur le feu en remuant bien [...] »

Comme nous l'avons indiqué plus haut, il est possible que cette chauffe ait pour but la transformation de l'acétate de plomb obtenu en carbonate, dans le cas où la synthèse du pigment aurait lieu dans des jarres fermement scellées.

#### *I.B.2.d Exposition au soleil*

On trouve trace de ce procédé dès l'Antiquité, puisque Pline l'Ancien indiquait que la céruse était « séchée au soleil en été »<sup>12</sup>. L'exposition au soleil, durant des temps variables (au moins quelques jours) semble avoir été particulièrement prisée car réputée rendre le blanc du pigment plus éclatant, et plusieurs auteurs la conseillent, tels Adriessen en 1552 ou Vernatti en 1678 (Stols-Witlox, 2011).

On peut citer plus précisément le manuscrit du *Secretum Philosophorum* (c. 1300) qui conseille, pour obtenir des tablettes d'écritures bien blanches, de les enduire d'une couche de blanc de plomb avant de les exposer au soleil, et de répéter jusqu'à neuf fois cette opération (Clarke, 2009). De même, dans le *manuscrit de Turquet Mayerne*, en 1620, il est dit du blanc de plomb :

« Si vous le mettez deux ou trois fois au soleil couvert d'eau, il deviendra beaucoup plus blanc, comme on blanchit le linge »

Pour R. D. Harley, le séchage au soleil pendant quelques jours était une mesure usuelle, et si elle n'était pas mentionnée systématiquement dans tous les traités, elle n'en était pas moins pratiquée très fréquemment (Harley, 1982).

---

<sup>12</sup> Pline l'Ancien, Histoire Naturelle, 34, 175

### *I.B.2.e Récapitulatif*

Le travail de M. Stols-Witlox permet de donner un aperçu de la grande variété des procédés post-synthèses employés, par les fabricants de blancs de plomb et par les peintres (Fig. I.7 et I.8). L'auteure souligne également le grand nombre de combinaisons possibles, en relevant deux exemples : si Eikelenberg (1679-1738) préconise un broyage dans l'huile, un lavage dans l'eau et un séchage au soleil, D'Emery, en 1709, conseille quant à lui de broyer et de laver le pigment dans l'eau (Stols-Witlox, 2011).

Des combinaisons complexes peuvent être proposées, et bien que les procédés appartiennent systématiquement aux quatre familles dégagées, chaque artisan ou peintre était susceptible d'établir sa propre recette. Citons par exemple P. L. Bouvier, qui propose une méthode permettant d'obtenir un blanc « de toute pureté » en trois étapes successives combinant des traitements en milieux aqueux et acide (Bouvier, 1827) :

- Un broyage à l'eau grossier permettant de maintenir une certaine humidité afin d'obtenir une consistance crémeuse.
- Verser sur la bouillie blanche du vinaigre blanc distillé : remuer toutes les heures pendant une journée afin de supprimer les particules étrangères.
- Laver à nouveau plusieurs fois (au moins trois) jusqu'à ce que l'eau qui surnage ne soit plus acide.

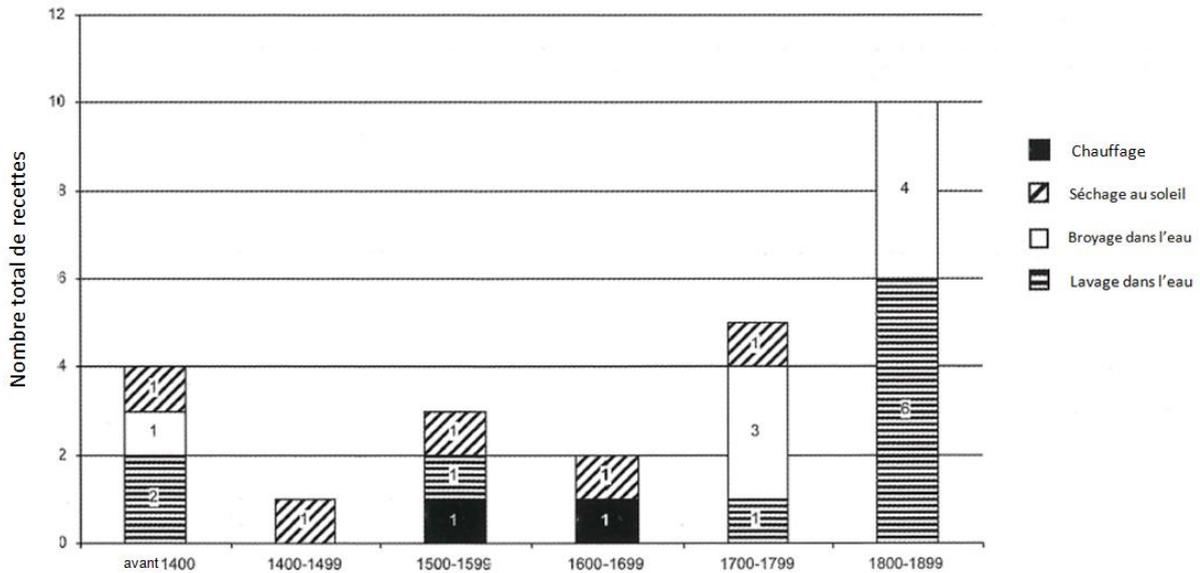


Figure I.7 : Occurrences de 4 procédés post-synthèse relevées dans les traités décrivant la fabrication du blanc de plomb en Europe du nord, entre 1400 et 1900 (Stols-Witlox, 2011).

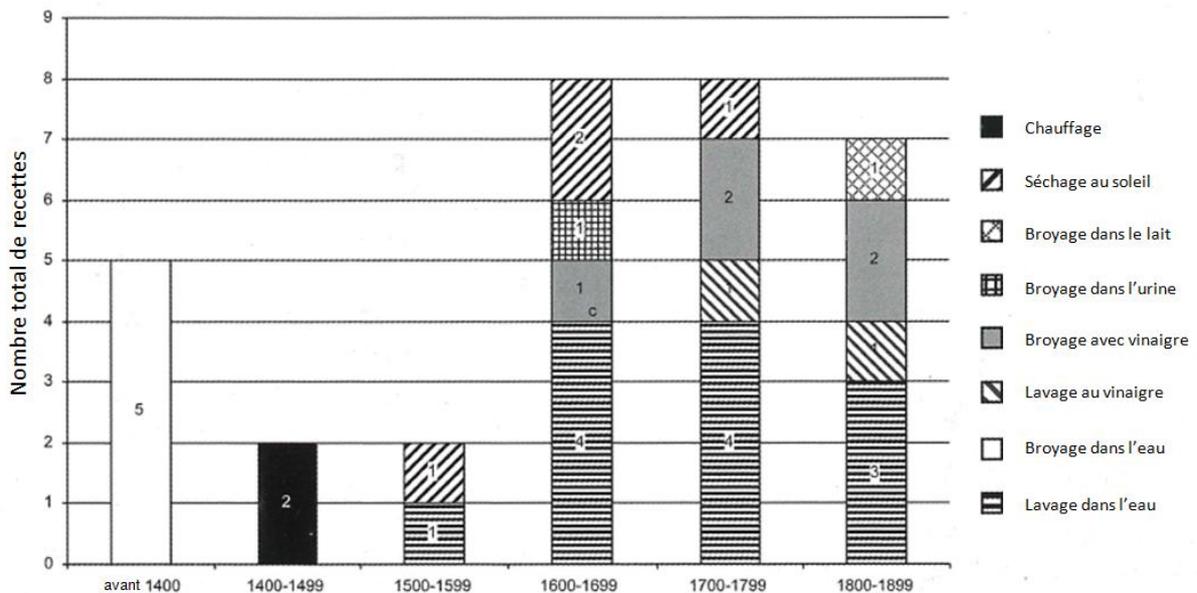


Figure I.8 : Occurrences de 8 procédés post-synthèse relevées dans les recettes de peintres d'Europe du nord, entre 1400 et 1900 (Stols-Witlox, 2011).

Pour A. L. Porter, il est cependant possible de simplifier quelque peu ces considérations en affirmant que le pigment blanc de plomb destiné aux artistes était toujours au moins proposé sous deux formes principales : le blanc en écaille (désigné par le terme *flake white* dans les traités anglo-saxons), inaltéré car produit de corrosion du plomb non-traité, et la céruse, blanc en écaille simplement broyé dans l'eau (Porter, 1830).

La plupart du temps, les artisans réalisaient plusieurs cycles de procédés post-synthèse: le pigment était broyé puis lavé successivement, ces étapes pouvant être répétées jusqu'à six fois.

Une fois les procédés post-synthèse terminés, la mise en forme du pigment avant la vente avait lieu. Il pouvait ainsi être pressé afin d'être vendu sous la forme de petits cônes (*pane* en italien), ou de petits palets, facilement manipulables une fois secs. La cargaison retrouvée d'un navire marchand vénitien du XVI<sup>ème</sup> s. coulé près de la cote est de l'Adriatique fournit un exemple de cette mise en forme du pigment (Mileusnic, 2004). Les cônes, entassés dans des seaux de 50 x 70 cm pèsent chacun 0,25 kg et deux d'entre eux portent encore la marque du fabricant, probablement vénitien. Jusqu'au XIX<sup>ème</sup> s. et l'apparition de la vente de pigment déjà mélangé à l'huile (sous forme de tubes), ces cônes ou palets étaient encore vendus, la plupart du temps emballés dans un papier bleu donnant l'illusion d'un blanc plus éclatant.

Notons que les procédés post-synthèse ne disparaissent pas après le développement de la fabrication industrielle du blanc de plomb. C. H. Coffigner indique qu'au début du XX<sup>ème</sup> s., peu de temps avant l'interdiction du blanc de plomb, la totalité des écailles récoltées sur les grilles de plomb corrodées sont broyées à l'eau par huit meules successives dans une usine dédiée à la fabrication de ce pigment (Coffigner, 1924). De même, des étapes de séchage (dans des étuves chauffées à 80°C) et de tamisage (visant à effectuer un calibrage des tailles de particules) ont également lieu (Fig I.3b,c).

Le tableau I.2, déduit d'un ensemble non-exhaustif de sources historiques récapitule les procédés post-synthèses conseillés par les auteurs. On peut ainsi constater que le lavage à l'eau est quasi-systématiquement recommandé. En revanche, la chauffe du pigment (en milieu aqueux ou sec) est plus rare.

Traitement post-synthèse	Broyage		Lavage		Chauffage		Exposition au soleil
	Eau	Acide	Eau	Acide	Eau	Sec	
Pomaro (1500-1600)	X		X				X
Andriessen (1552)	X		X				X
Fortunato da Rovigo (1569-1711)		X	X				
Birelli (c. 1601)					X		
Manuscrit De Mayerne (1620-1644)		X					
Symonds (1649-51)	X		X				
J. van Veen (c. 1650)	X						X
D. King (1653-57)			X				
Anonyme (1668)	X						
W. Beurs (1692)	X						
M. Smith (1692)	X						
S. Eikelenberg (1679-1738)	X	X	X				X
A. Wiltschut (1701)	X						
d'Emery (1709)		X	X				
P. de la Hyre (1730)	X						
J. Barrow (1735)		X	X	X			
U. Sprong (1738)	X						X
J. Pictorius (1747)	X						X
J. F. Lindenbergh (1753)	X						
R. Dossie (1764)			X				
E. Buys (1774)	X						
Anonyme (1777)	X						
J. C. Wiegleb (1777)	X						
Le Pileur d'Apligny (1779)		X	X				
M. Buch'hoz (1786)		X	X				
Anonyme (1794)	X	X	X	X			X
Leen (c. 1800)	X						
P. Brodhagen (1802)						X	
A. Fokke Simonsz (1804)		X	X	X			
L. Marcucci (1816)					X		
J. Leuchs (1825)	X		X				
M. J. Riffault (1826)	X		X				
M. P. L. Bouvier (1827)	X			X			
S. F. Gray (1828)			X				
M. P. L. Mérimée (1830)	X						
D. A. Vergnaud (1831)			X				
Anonyme (1836)	X						
C. H. Schmidt (1857)	X						
J. G. Gentile (1860)	X		X				
Riffault (1874)			X				
S. Mierzinski (1881)	X						

*Tableau I.2 : Mentions des quatre principaux procédés post-synthèse recommandés dans plusieurs sources historiques (classées chronologiquement).*

Pour conclure, le beau texte de J.-F. Watin, constitue un exemple bien détaillé des connaissances qu'avaient les auteurs au XVIII<sup>ème</sup> s. de la synthèse du blanc de plomb et des procédés qui l'accompagnaient (Watin, 1773) :

*« Le blanc de plomb, que d'autres appellent céruse pure, est une matière blanche, cassante, qu'on tire du métal appelé plomb, que l'on enlève, et qui au bout de plusieurs années se trouve converti en écailles. Comme cette opération est fort longue, on se procure du blanc de plomb en coupant de ce métal en lames fort minces, qu'on pose sur des bois mis en travers dans un vase, au fond duquel on a eu soin de verser la hauteur de quatre à cinq doigts de fort vinaigre. Le vase, ou pot bien luté, on le met sur un feu modéré, ou des cendres chaudes, ou encore mieux dans le travail en grand, on le place dans du fumier pendant dix jours. On découvre le pot, on trouve ces lames plus volumineuses et couvertes en pièces blanches, dures et friables, et qu'on appelle blanc de plomb en écailles. Quelques fois au milieu de ces écailles il reste de petites feuilles de plomb qui ne sont pas calcinées ; il faut les séparer comme inutiles dans le blanc ; quelque fois aussi elles sont couvertes d'une matière grasse et jaune, qu'il faut ratisser avant de les broyer, ce qui peut venir des lames de plomb, qui n'étoient pas bien nettes par-dessus, lorsqu'on les a enfermées dans le pot. »*

*« Le blanc de plomb en écailles est sans contredit le plus beau blanc dont puisse se servir la peinture. Quand on le veut superbe, il faut le broyer à quatre reprises différentes, sur le porphyre avec la molette, avec l'eau bien claire et le plus promptement possible. Plus il est broyé, plus il devient blanc ; il y en a qui le broient d'abord avec le vinaigre et ensuite le lavent à l'eau croyant que par son analogie avec ce liquide, il doit devenir plus blanc ; mais nous conseillons de le broyer tout de suite à l'eau. »*

*« Quand il est bien broyé, si on veut le garder, on le laisse sécher en trochisques (tablettes ou pastilles) ou petits grains, dans un endroit bien propre, où l'on ne fasse pas de poussières, il se conserve très bien. Si au contraire, on veut le mettre à l'huile, il faut, lorsqu'il est bien broyé pour la quatrième fois, y incorporer de l'huile d'œillet très blanche, en battant le blanc à petits coups répétés pour en faire sortir l'eau, et l'huile la remplace ; on le re-broie ensuite très fin, par petites parties ; on le dépose dans un vase ou pot de terre vernissé en y mettant environ un demi pouce d'eau dessus pour le conserver, et empêcher qu'il ne se forme de peau. »*

« La préparation à l'eau rend le blanc et plus fin et plus blanc, ce qui n'arrivoit pas si on le mettoit tout de suite à l'huile. C'est de ce beau blanc, ainsi préparé dont on se sert pour glacer sur les blancs de céruse, ou pour rechampir, et, quoique très dangereux, à donner de l'éclat à la peau. Le meilleur venoit autrefois de Venise ; les Anglois et les Hollandois se sont emparés de cette branche de commerce. Plus industrieux que nous, ils achètent dans nos contrées le plomb et le vinaigre, dont elles sont abondamment pourvues, les fabriquent et nous les vendent. Les procédés de cette manipulation étant bien simples, ayant d'ailleurs les matières premières, il serait très aisé cependant à la Nation de faire tomber les manufactures étrangères, et d'en revendre à toute l'Europe, si on établissoit en France quelques fabriques ce serait certainement une source du produit le plus considérable. »

### I.B.3 L'ajout de charges

#### I.B.3.a Généralités

Dans le *Dictionnaire des matériaux du peintre*, les matières de charges sont définies comme suit (Perego, 2005):

« [...] matières solides, pulvérulentes, n'intervenant pas sur la couleur de la composition dans laquelle elles entrent. Leur présence peut être motivée par des raisons techniques (charges fonctionnelles) ou économiques (elles servent alors à couper un produit pour en diminuer le prix de revient, dans un but commercial ou frauduleux). »

L'utilisation volontaire de matières de charge de couleur blanche est attestée dès le Paléolithique Supérieur dans l'art pariétal, par exemple à Lascaux, où une argile a été utilisée comme charge (c. 15000 av. J.-C.). Leur usage a également été démontré dans des peintures prédynastiques en Égypte (4000-3200 av. J.-C.). De même, leur emploi frauduleux semble aussi ancien que l'est le commerce des pigments : Pline l'Ancien relate dans *l'Histoire Naturelle* la falsification du cinabre, ainsi que l'usage de craie pour opacifier les peintures à base de verres colorés et broyés<sup>13</sup>. La neutralité des charges est une propriété exigée en peinture : elles ne doivent en principe ni interagir chimiquement, ni modifier la couleur des

---

<sup>13</sup> Pline l'Ancien, *Histoire naturelle*, 36, 140

pigments auxquels elles sont adjointes. Ainsi, la plupart des charges sont de couleur blanche, peu opaques (faibles indices de réfraction), inertes et bon marché.

Pour certains pigments, et notamment le blanc de plomb, l'obtention d'un mélange pigment/liant satisfaisant repose sur des concentrations pigmentaires volumiques importantes (forte quantité de pigment minéral par unité de volume de peinture). Ainsi, cette condition est difficile à réaliser à un coût qui ne soit pas trop élevé : l'incorporation d'une charge blanche (notamment un carbonate de calcium) permet de limiter considérablement la quantité de pigment trop onéreux pour le peintre économe, tout en obtenant une couleur et une opacité acceptable. La teneur en charge dans un pigment peut être très élevée (parfois supérieure à 95% de la composition), surtout dans le cas de leur emploi pour raisons économiques.

Pour J. Petit, trois familles de charges peuvent être dégagées (Petit, 1999):

- Les carbonates : principalement de calcium, sous forme de calcite
- Les sulfates : principalement de calcium (gypse) et de baryum (barytine)
- Les silicates : on peut citer les silicates de magnésium hydratés (talcs), d'aluminium hydratés (kaolins), les aluminosilicates hydratés (micas)

#### *I.B.3.b Cas du blanc de plomb*

La quasi-totalité des charges ont été utilisées en mélange avec le blanc de plomb, souvent pour des raisons frauduleuses. La pratique remonte loin dans le temps : G. B. Armenini rapporte en 1586 que le gypse est fréquemment utilisé par les peintres hollandais travaillant en Italie lors de la réalisation de leurs préparations (Perego, 2005). De même, au début du XIX<sup>ème</sup> s., les céruses de Hollande peuvent contenir jusqu'à 50% de craie blanche, tandis que celles d'Allemagne présentent des teneurs comparables en barytine. De telles pratiques se retrouvent partout en Europe : le blanc de plomb non coupé apparaît donc au cours de l'histoire presque comme un produit de luxe.

Les deux charges les plus fréquentes lorsqu'on considère le blanc de plomb sont le carbonate de calcium (souvent sous la forme de craie broyée) et le sulfate de baryum (utilisé principalement à partir du début du XIX<sup>ème</sup> s.).

(i) *La calcite CaCO<sub>3</sub>*

La craie broyée, essentiellement constituée de calcite (Gettens, 1993), est un minéral très répandu, mou, friable et poreux. Son utilisation comme charge remonte à l'art rupestre. Son indice de réfraction ( $\eta \sim 1,5 - 1,65$ ) est proche de celui des liants organiques usuels, et ne lui confère donc pas un pouvoir opacifiant élevé lorsqu'utilisée seule.

En revanche, la calcite a pu être utilisée comme pigment sous forme de couche de préparation, particulièrement dans la peinture des écoles du Nord (Flandres, Allemagne, France ...), à partir du XV<sup>ème</sup> s.

(ii) *Le gypse CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O*

Le gypse, matériau assez similaire dans ses propriétés à la calcite était préféré dans les écoles de peinture du Sud (Italie, Espagne...). Le terme *gesso* était utilisé pour désigner son emploi dans les couches préparatoires.

Une fois le pigment gratté des plaques, il était donc courant, particulièrement à partir du XVI<sup>ème</sup> s. de le charger de différentes espèces : du fait des quantités considérables de blanc de plomb consommées, les avantages économiques de cette manœuvre étaient non négligeables. Ainsi, au cours du broyage, il était par exemple usuel de mêler de la craie au pigment. Ces ajouts pouvaient entraîner une baisse de qualité de la peinture obtenue : La Hire mentionne ainsi qu'une part de craie trop importante mène à une peinture trop grasse et difficile à appliquer (La Hire, 1730).

Ainsi, si l'utilisation de charges permettait bien sûr de baisser les prix de vente du pigment, la peinture obtenue était considérée comme plus grossière. Notons que la proportion de craie ajoutée au blanc de plomb, si elle était généralement gardée inférieure à une moitié du poids total de pigment obtenu, pouvait être non négligeable : on peut considérer un intervalle allant de 1/5 à 1/2 du poids total (Nègre, 2002). Par ailleurs, ces charges étant d'une densité moindre, la fraction volumique qu'elles représentaient était bien plus élevée.

### *I.B.3.c Terminologie*

Il est certain que des produits de qualités, et aux propriétés variables étaient vendus, parfois sous le même nom. Ainsi, P. Pomet, après avoir établi une différence entre blanc de plomb (pouvant être défini pour lui comme le produit brut immédiatement après synthèse) et la céruse (« blanc de plomb broyé à l'eau et moulé sous forme de petits pains ») écrit en 1694 (Pomet, 1694) :

*« La véritable céruse [...] est ce qu'on peut appeler chaux de plomb et non pas ce que vendons présentement qui vient de Hollande ou d'Angleterre, n'étant presque de la craye. La véritable céruse est celle que nous surnomons de Venise, en ce que les Vénitiens ont été ceux qui en ont fait les premiers ; mais comme cette céruse est extrêmement rare à cause de sa cherté, nous ne faisons venir que celle de Hollande »*

P. Pomet poursuit ensuite son exposé en recommandant de ne faire confiance qu'à «*d'honnêtes marchands* » qui broient leur blanc de plomb sans y ajouter de charges.

Les différentes qualités de blanc de plomb selon les charges qui lui sont adjointes se retrouvaient naturellement dans les prix fixés par les marchands de couleurs. Ainsi, comme nous l'avons précédemment mentionné, dans une liste de prix de 1532 à Londres, la «*céruse* » est vendue au double du prix du «*blanc de plomb* » (Kirby, 2000). Une autre liste de 1673 à la Cour Royale de Copenhague indique cependant que le «*blanc de céruse* » ne coûte que 2/3 du prix du «*blanc de plomb* ». On retrouve ici les difficultés inhérentes à la multiplicité des appellations du pigment en fonction des charges qui lui sont ajoutées (Eller, 1969).

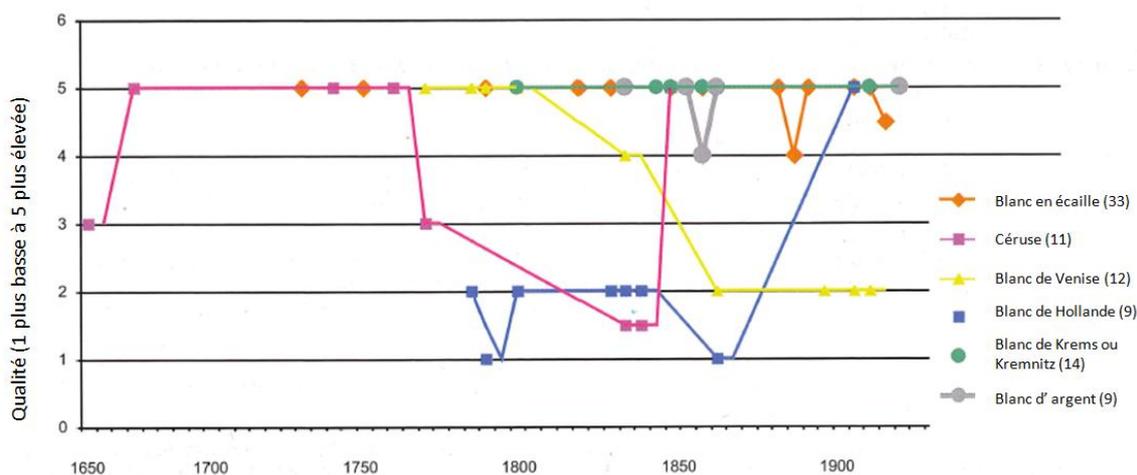


Figure I.9 : Qualités (un chiffre allant de 1 à 5 est attribué par M. Stols-Witlox en fonction du jugement de l'auteur de la source investiguée : ce chiffre est bien entendu relatif et possède une valeur indicative) à 6 différentes appellations de blancs de plomb, entre 1650 et 1950. Les chiffres donnés entre parenthèses indiquent le nombre de recettes sur lequel chaque ligne est basée. (Stols-Witlox, 2011).

Un exemple significatif est l'évolution de la considération par les artistes du « *blanc de Venise* ». Ce pigment produit à Venise depuis le Moyen Âge est longtemps resté très prisé des peintres pour sa qualité, et possédait même la réputation d'être le seul blanc de plomb non chargé d'Europe (Dossie, 1758). Cependant, dès le début du XIX<sup>ème</sup> s., l'appellation « *blanc de Venise* » a commencé à être utilisée pour décrire un mélange de blanc de plomb et de BaSO<sub>4</sub> (Montabert, 1829). Avec le temps, la réputation du « *blanc de Venise* » diminue considérablement puisque de nombreux pigments de basse qualité utilisent ce nom pour promouvoir des produits pourtant médiocres. W. H. Pulsifer maintient que les fabricants vénitiens ont résisté à la pratique de charger le pigment jusqu'en 1862, date à laquelle ils «*cèdent à la pratique universelle en Europe de sophistication le blanc de plomb*» (Pulsifer, 1888).

Toujours à titre d'exemple, on peut constater que pour deux auteurs du début du XIX<sup>ème</sup> s., le terme « blanc de plomb » désigne un mélange de pigment issu du procédé hollandais mêlé à de la craie, mais dans des proportions différentes, comme on peut le voir dans le Tableau I.3, mettant en lumière la grande quantité de dénominations du pigment selon les charges auxquelles il est mêlé.

De Mayerne (1620-1644)	Céruse commune	1 pt. craie 1 pt. « blanc de plomb »
Recepten-boek (c. 1650-1700)	Mauvais blanc	1 pt. craie 1 pt. « céruse »
Weber (1781)	Blanc de plomb ordinaire	2 pt. ou plus craie 1 pt. « blanc de plomb »
Wiener Farbenkabinet (1794)	Blanc de plomb	1/3 pt. craie 2/3 pt. « flake white »
Oeconomische courant (1800)	Blanc de plomb	1 pt. craie 2 pts. « blanc de plomb »
Sertzen (1825)	Blanc de plomb	5-20% craie 95-80% « blanc de plomb »
Montabert (1829)	Blanc de Venise	1 pt. BaSO <sub>4</sub> 1 pt. « blanc de plomb »

Tableau I.3 : Quelques dénominations de pigments blancs de plomb en fonction des charges qui leur sont ajoutées (Stols-Witlox, 2011).

On pourrait bien sûr compléter le tableau. Ainsi, presque un siècle plus tard, C. H. Coffignier donne les appellations suivantes : Blanc de Hambourg (1 pt. céruse, 2 pt. BaSO<sub>4</sub>), Blanc de Hollande (1 pt. céruse, 3 à 4 pt. BaSO<sub>4</sub>), Blanc de Venise (1 pt. céruse, 1 pt. BaSO<sub>4</sub>) (Coffignier, 1924). On trouvera dans les annexes de ce travail un lexique complémentaire (non-exhaustif) de différentes appellations de blanc de plomb trouvées dans la littérature.

Cette confusion dans la terminologie pouvait être handicapante pour les peintres en recherche d'un pigment de qualité. Un artiste achetant du « blanc écaillé, ou *flake white* » pouvait selon Mérimée être certain de ne pas être trompé sur la qualité de son achat (Mérimée, 1830). Cependant, ce type de blanc pouvait être imité : un pigment blanc de basse qualité mélangé à une pâte d'amidon, à de la dextrine ou encore à de la gomme arabique pouvait sécher sous forme de copeaux durs et cassants, ressemblant au blanc de plomb non-traité (Pulsifer, 1888 ; Dossie, 1758).

Par ailleurs, notons qu'à partir du début du XIX<sup>ème</sup> s., l'apparition soudaine de très nombreux procédés compliqua encore davantage ce système terminologique déjà complexe (Fig. I.10).

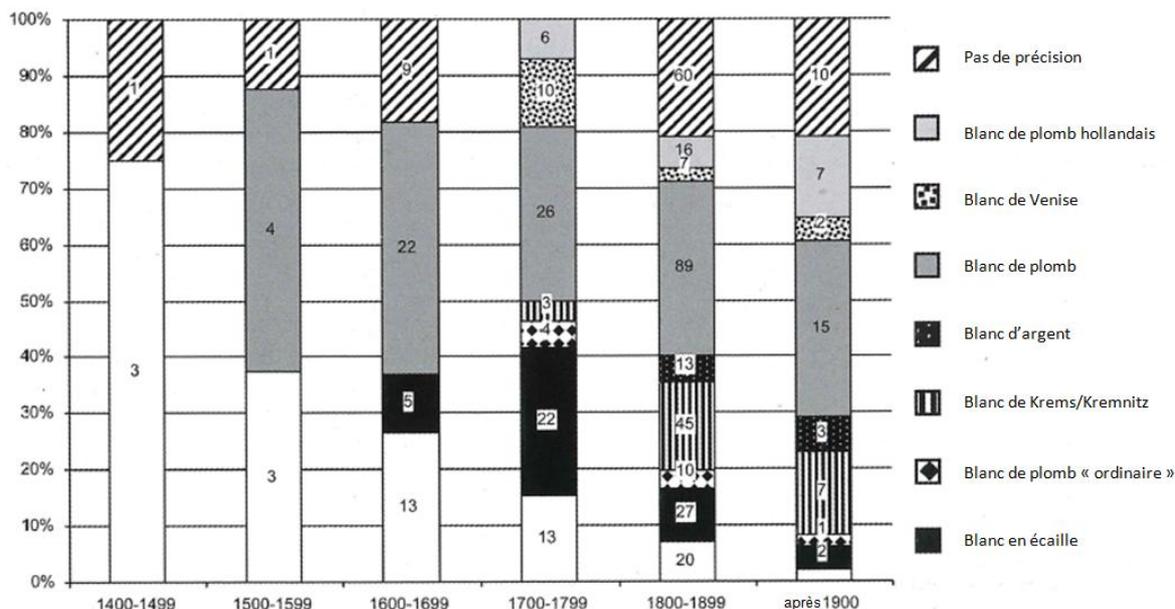


Figure I.10 : Noms les plus utilisés pour le blanc de plomb dans les recettes en Europe de l'ouest entre 1400 et 1900. Pour chaque siècle, le nombre d'occurrences de chaque appellation a été traduit en pourcentage par rapport au nombre total de mention du blanc de plomb (Stols-Witlox, 2011).

De plus, l'intrication des multiples procédés post-synthèse aux ajouts de charges rend difficile toute terminologie fermement établie. Prenons ainsi l'exemple de P. d. Montabert, qui distingue quatre qualités de blanc de plomb, aussi bien en fonction du procédé de synthèse utilisé, des traitements subis par le pigment et enfin de la coupe ou non par des matières de charge (Montabert, 1829):

- *Blanc de plomb N°1 appelé blanc d'argent ou de Crems :*

Obtenu à partir du blanc d'argent. Il est conseillé de le broyer à l'eau une fois puis de verser sur la bouillie obtenue la valeur d'un gobelet à boire de très bon vinaigre blanc distillé, de remuer et brouiller toutes les heures pendant une journée. Le blanc obtenu après lavage à l'eau pour se débarrasser du vinaigre est « très parfait [...], ne reluit pas sur le papier comme il arrive au blanc de Crems qui n'a pas subi cette opération ».

- *Blanc de plomb N°2* appelé *blanc de plomb* (i.e. issu du procédé hollandais) :

Si le blanc de Crems peut présenter des défauts (légèreté du pigment, transparence de la couche de peinture obtenue), le blanc de plomb « couvre beaucoup plus et est moins coûteux », tout en étant « d'une grande blancheur, c'est-à-dire le plus lumineux possible ».

Pour obtenir ce blanc, il est conseillé de le broyer souvent à l'eau claire : plus il est broyé plus il est beau. Si on juge à propos de le broyer au vinaigre, il faut que la liqueur ait été distillée et décolorée.

- *Blanc de plomb N°3* appelé *blanc de céruse* :

Correspond à un mélange de blanc de plomb avec divers produits (argile blanche, terre de pipe, blanc d'Espagne).

- *Blanc de plomb N°4* appelé *céruse commune* :

Correspond à un mélange avec craie (l'auteur « *n'en dit rien* »).

À partir du XIX<sup>ème</sup> s., la qualité des blancs de plomb issus du procédé hollandais a pu être décrite à l'aide de critères radicalement nouveaux : la « cristallinité » s'est alors imposée comme le principal déterminant de la qualité du pigment. Témoignant des conditions d'élaboration du matériau, elle recouvre à la fois la taille des cristaux, leur développement suivant une morphologie privilégiée et l'absence de défauts physiques. Ces critères ont ainsi permis à certains auteurs d'expliquer le faible pouvoir couvrant des pigments manufacturés via les multiples nouveaux procédés industriels (Ure, 1853).

S'il est certain qu'un grand nombre de qualités de blanc de plomb était disponible pour les artistes du passé, il est plus difficile de définir quel sens avait cette variété qualitative pour ces derniers. En d'autres termes, si les sources historiques ne font nul mystère des multiples types de pigment existants, elles n'expliquent que rarement en quoi ces types se retrouvent à l'instant auquel le peintre, juge ultime de la qualité des matériaux qu'il emploie, applique sa peinture. Ceci incite à s'écarter des processus de fabrication du pigment, pour considérer plus précisément son emploi dans l'art de la peinture.

## I.C Emploi du blanc de plomb en peinture de chevalet

### I.C.1 Généralités

Pigment au plomb le plus répandu, unique pigment blanc utilisé dans les peintures à l'huile européennes jusqu'à l'apparition de nouvelles synthèses au XIX<sup>ème</sup> s., le blanc de plomb est mentionné dans la quasi-totalité des catalogues de pigments disponibles, du Moyen Âge à nos jours, et est omniprésent dans les œuvres peintes (Gettens, 1967 ; Martin 2008). Ainsi, De Wild a relevé plus de 80 peintures hollandaises, sur une période allant du XV<sup>ème</sup> s. au XIX<sup>ème</sup> s., comportant du blanc de plomb, aussi bien en couche préparatoire, en couche d'impression (couche intermédiaire située entre la préparation et la couche picturale), et dans les couches chromatiques afin d'ajuster la saturation des teintes (De Wild, 1929). De même, H. Kühn a identifié ce pigment dans plus de 600 peintures du *Bayerischen Staatsgemäldesammlungen*, Munich (Kühn, 1967).

Utilisé donc aussi bien seul (pur ou mêlé à une charge) qu'en mélange avec d'autres couleurs, les qualités du blanc de plomb sont louées par les artistes peintres depuis le Moyen-Âge. Ce pigment de tradition est en effet facile à mettre en œuvre, et présente de nombreuses propriétés intéressantes. Il était ainsi particulièrement apprécié dans les peintures sur bois du fait de son action bactéricide et anticryptogamique. De plus, la force siccatrice du blanc de plomb est très importante (Thibaut, 1907 ; Tumosa, 2005) et sa capacité à sécher rapidement autorise ainsi de forts empâtements. Ainsi, M. Doerner considère inutile l'ajout de tout siccatif au blanc de plomb, et conseille même un broyage dans l'huile d'œillet afin de retarder le séchage (Doerner, 1949). Cependant, nous nous intéresserons particulièrement dans notre travail aux qualités optiques du blanc de plomb, louées depuis ses premières utilisations en peinture.

### I.C.2 Recherche des meilleures qualités optiques

Le blanc de plomb est longtemps demeuré le pigment le plus couvrant, malgré son indice de réfraction moyen ( $n = 2,04$ ). Sa biréfringence élevée (aussi bien pour la cérusite que l'hydrocérusite) le rend cependant très opaque dans les liants réfringents comme l'huile.

Lors de l'étude des sources historiques, une évidence s'impose : les diverses qualités de blanc de plomb décrites par les auteurs se rapportent très fréquemment (lorsque des précisions sont apportées, ce qui est loin d'être systématique !) aux qualités optiques du pigment. Ainsi, D. V. Thompson, dans son étude sur les matériaux et techniques de l'art médiéval, insiste sur la nécessité répétée dans les traités de cette époque de se procurer un blanc « puissant », permettant l'obtention de touches « incisives » sur les livres enluminés et les panneaux peints (Thompson, 1956).

#### *I.C.2.a Blanc de plomb chargé*

L'ajout de charges au blanc de plomb a, dans un premier temps, toujours été considéré comme nocif à ses propriétés optiques. Pour J.-F. Watin, la céruse (un mélange de blanc de plomb et de craie) est « moins blanche que le blanc de plomb » (Watin, 1773).

D'autres sources indiquent pourtant que l'action de charger le blanc de plomb en calcite pouvait lui conférer un meilleur pouvoir couvrant, mais uniquement dans l'immédiat : l'évolution du mélange était mauvaise sur le long terme et la peinture perdait ses qualités optiques avec le temps (Nègre, 2002).

Cependant, au XIX<sup>ème</sup> s., des matières de charges ont pu au contraire être considérées comme bénéfiques à la blancheur du pigment : A. Ure assure que l'ajout de baryte peut être utile afin d'ajouter de l'opacité à la couleur, et de protéger le plomb des vapeurs sulfurées pouvant le faire noircir (Ure, 1853). De même, J.-P. Rioux considère que l'aspect plus mat d'une couche picturale de blanc de plomb chargé était souhaitable pour certaines couches de préparation (Rioux, 1998).

#### *I.C.2.b Les procédés post-synthèse : une voie vers une meilleure blancheur*

Les procédés post-synthèse ont toujours été considérés comme un moyen efficace d'obtention d'un pigment aux meilleures qualités optiques. Les quelques textes ici sélectionnés donnent un aperçu non exhaustif de cette pratique. Ainsi, en 1659, Fra Fortunato da Rovigo donne les indications suivantes pour rendre le blanc de plomb « *extraordinairement plus blanc* » :

« Prends des écailles de blanc de plomb, sélectionne-les de la meilleure qualité, broie-les bien sur du marbre, avec du vinaigre, et il deviendra noir ; puis prend un récipient de terre plein d'eau et lave soigneusement ton blanc, laisse-le se déposer au fond et jette l'eau ; broie le à nouveau avec du vinaigre, lave-le encore, et quand tu auras répété l'opération trois ou quatre fois, tu obtiendras du blanc de plomb excellent pour peindre les miniatures, ou la peinture à l'huile »<sup>14</sup>

R. Dossie distingue deux qualités de blanc de plomb. La première, le blanc en écaille « *surpasse en blancheur toutes les céruses* ». L'auteur recommande une utilisation de la lévigation, ainsi que du lavage. Il conseille ce blanc pour la pratique de la peinture lorsqu'un blanc très « *propre* » est recherché. La seconde qualité, le simple « *blanc de plomb* » est « *bien moins cher* », mais « *inférieur en blancheur* » (Dossie, 1758).

P. Pomet assure que le blanc de plomb est « *le plus beau blanc que nous ayons, qui dure le plus longtemps* », qui est « *extrêmement blanc* » une fois broyé (Pomet, 1694).

P.-L. Bouvier établit lui aussi une distinction entre différentes qualités de pigment en fonction de leurs propriétés optiques. Ainsi, le blanc de plomb est « *moins blanc et moins cher* » et ne doit pas être confondu avec le blanc de céruse, supérieur et fabriqué en Hollande. L'auteur conseille alors un procédé permettant d'obtenir « *un blanc très parfait* », en utilisant un vinaigre distillé à partir de blanc de plomb. Le meilleur blanc ainsi obtenu doit être « *d'un blanc pur ne tirant ni sur le gris, ni sur le bleu, ni sur le jaune* ». Quant au blanc de Crems, il est décrit comme étant « *le plus parfait de tous les blancs dont on fasse usage dans la peinture à l'huile* », car fabriqué beaucoup plus purement que le vulgaire blanc de plomb, et ayant ainsi une « *bonne blancheur* » (Bouvier, 1827).

P. d. Montabert, dans sa classification des différentes qualités de blanc de plomb décrites dans la partie précédente de ce travail indique que le *Blanc de plomb N°1* est « *très parfait [...], ne reluit pas sur le papier comme il arrive au blanc de Crems qui n'a pas subi cette opération* » et que le *Blanc de plomb N°2* « *couvre beaucoup plus et est moins coûteux* »,

---

<sup>14</sup> Fra Fortunato, in Merrifield 1849

*tout en étant « d'une grande blancheur, c'est-à-dire le plus lumineux possible » (Montabert, 1829).*

G. Petit vante également les qualités optiques du blanc de plomb : celui-ci présente en effet une « très belle » couleur blanche, permettant à ce pigment lorsqu'il est mélangé avec d'autres couleurs de ne pas dénaturer leur teinte, mais seulement de diminuer « leur profondeur de couleur ». Il rappelle ainsi que bien que de nombreux substituts soient proposés au blanc de plomb, aucun de présente de propriétés optiques comparables et que la plupart des peintres refusent de se tourner vers ces premiers (Petit, 1907).

#### *I.C.2.c Les nuances de couleurs*

Enfin, il est important de noter que l'existence de teintes colorées du blanc de plomb, bien que légères, n'a pas échappé aux peintres.

Ainsi, S. Schmidt, discutant de l'importance du choix du plomb métallique en début de synthèse assure ainsi qu'un plomb à forte teneur en cuivre donne un pigment aux nuances bleutées (Schmidt, 1857), tandis que la présence de fer entraîne l'apparition de nuances jaunes. P.-L. Bouvier indique qu'un blanc tirant sur le gris ou le jaune est de mauvaise qualité (Bouvier, 1827). G. Petit relève « *un fait bien connu de tous les peintres* » : la céruse issue du procédé hollandais et broyée à l'huile présente une teinte rosée très caractéristique (Petit, 1907).

## CONCLUSION

---

Nous avons, tout au long de ce premier chapitre, évoqué l'histoire du blanc de plomb. Depuis sa découverte lors de l'Antiquité, il s'est imposé au cours du Moyen Âge comme l'un des matériaux les plus essentiels de l'art de la peinture, du fait de ses exceptionnelles propriétés. La demande des artistes pour ce pigment a ainsi toujours été très forte. De ce fait, les artisans ont rivalisé d'ingéniosité pour en améliorer la synthèse et accompagner cette dernière de multiples procédés, cela afin d'obtenir un grand nombre de qualités de pigment, parmi lesquelles les artistes pouvaient alors choisir. Plus tard, à partir du XIX<sup>ème</sup> s., c'est la voie de synthèse même, jusque-là peu modifiée, que les fabricants de couleurs tenteront de moderniser, pour répondre à une demande toujours plus forte. De même, les adjonctions de charges au blanc de plomb ont été courantes au cours des âges, principalement pour des raisons économiques.

L'omniprésence du blanc de plomb au sein des matériaux culturels explique bien sûr que depuis le début du développement des sciences du patrimoine, de nombreux travaux se soient appliqués à la caractérisation de ce pigment, cela via des méthodes variées. Le chapitre suivant de ce manuscrit, après quelques précisions quant à la nature chimique précise de ce matériau, tentera de proposer un bref aperçu des recherches, qui ont pavé la voie de notre travail analytique.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARROW J. (1735). *Dictionarium polygraphicum: or, the whole body of arts regularly digested*, Vol. 1. Londres, Hitch, Davis & Austen.
- BERRIE B. and MATTHEW L. (2011). "Lead white from Venice: a whiter shade of pale? " *The National Gallery Technical Bulletin 30<sup>th</sup> Anniversary Conference Postprints, Studying Old Master Paintings - Technology and Practice*, pp. 295-301. Londres, Archetype Publications.
- BOUVIER M. P.-L. (1827). *Manuel des jeunes artistes et amateurs en peinture*. Paris, F. G. Levrault.
- BRADSHAW W. R. (1890). "The Manufacture of Paints." *The Decorator and Furnisher* **16**(1): 23-26.
- BRECOULAKI H. (2000). "Sur la technè de la peinture grecque ancienne d'après les monuments funéraires de Macédoine." *Bulletin de correspondance hellénistique* **124**(1): 189-216.
- BRECOULAKI H. and PERDIKATIS V. (2002). *Ancient Painting on Macedonian Funerary Monuments, IV-III Centuries BC: A Comparative Study of the Use of Colour. Color in Ancient Greece: The Role of Color in Ancient Greek Art and Architecture*, Thessalonike.
- CALEY E. R. (1946). "Ancient Greek pigments." *Journal of Chemical Education* **23**: 314-316.
- CALEY E. R. and RICHARDS J. F. C. (1956). *Theophrastus on stones*. Columbus, The Ohio State University.
- CARLYLE L. and WITLOX M. (2005). *Historically Accurate Oil Painting Reconstructions. Approaching the Art of the Past: Sources and reconstructions*, pp. 53-59. Londres, Archetype Publications.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CLARKE M. (2009). Writing recipes for non-specialists c.1300: the Anglo-Latin Secretum philosophorum, Glasgow MS Hunterian 110, Sources and Serendipity : Proceedings of the third symposium of the Art Technological Source Research Working Group, pp. 51-63. Londres, Archetype Publications.
- COFFIGNIER C. H. (1924). Couleurs et Peintures. Paris, Librairie J.-B. Baillière et Fils.
- CONOPHAGOS C. E. (1989). "La technique de coupellation des grecs anciens au Laurium : l'analyse mathématique prouve sa perfection" Archaeometry, Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Symposium : 271-289
- D'APLIGNY L. P. (1779). Traité des couleurs matérielles. Paris, Saugrain & Lamy.
- DE VLIEGER J. (1989). "Historische Verfschetsen VII." Verfkroniek **11**: 465-469
- DE WILD A. (1929). "The Scientific Examination of Pictures", G. Bells & Sons, London
- DOERNER M. (1949). The materials of the artist & their use in paintings. New York, Harcourt, Brace and Company.
- DOSSIE R. (1758). The handmaid to the arts. Londres, J. Nourse.
- ELLER P. (1969). "Auro pretiosor" Kulturminder **6**: 147-164
- FISHWICK R. (1795). The repertory of Arts and Manufactures 3. Londres, G & T Wilkie.
- GETTENS R. J., KÜHN H. and CHASE W. T. (1967). "Lead White." Studies in Conservation **12**(4): 125-139.
- GETTENS R. J., KÜHN H. and CHASE W. T. (1993). Artist's Pigments - A handbook of Their History and Characteristics, Oxford University Press.
- GOODELL O. D. (1892). White lead and its substitutes. Detroit.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- HARLEY R. D. (1982). *Artists' Pigments c. 1600-1835, A study in English documentary sources*, 2nd revised edition, London, Archetype Publications.
- HART Report (2005). "Historically Accurate Reconstructions of Oil Paint and Painting Composites" De Mayerne Programme, Chapter 2.
- HECKEL G. B. (1934). "A century of progress in the paint industry." *J. Chem. Educ.* **11**: 487-493.
- HODGE A. T. (1981). "Vitruvius, Lead Pipes and Lead Poisoning." *American Journal of Archaeology* **85**(4): 486-491.
- HOLLEY C. D. (1909). *The lead and zinc pigments*. New-York, John Wiley & Sons.
- HURST G. H. (1892). *Painters' colours, oils and varnishes : a practical manual*. Londres, Charles Griffin & Company.
- KAKOULLI I. (2002). "Late Classical and Hellenistic painting techniques and materials : a review of the technical literature." *Reviews in conservation* **3**: 56-67.
- KING D. (1653). "Secrets in the noble arte of miniatura or the art of linning". Londres: British Library, Ms. Additional 12461.
- KIRBY J. (2000). "The price of quality: factors influencing the cost of pigments during the Renaissance." *Revaluing Renaissance Art*, pp. 19-42. Ashgate, Aldershot.
- KNIGGE U. and BINDER J. (1991). *The Athenian Kerameikos*. Athenes, Krene.
- KUBERSKY-PIREDDA S. (2010). "The market for painter's materials in Renaissance Florence. " *Trade in artist's materials*, pp. 223-243. Londres, Archetype Publications.
- KÜHN H. (1967). "Trace Elements in White Lead and their Determination by Emission Spectrum and Neutron Activation Analysis." *Studies in Conservation* **11**(4): 163-169.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- LA HIRE P. (1730). "Traité de la pratique de la peinture" in Mémoires de l'Académie royale des sciences depuis 1666 jusqu'à 1699, IX, Compagnie des Libraires, Paris 637-730
- LANOË C. (2002). "La cêruse dans la fabrication des cosmétiques sous l'Ancien Régime (XVIe-XVIIe siècles)." *Techniques & Culture* **38**.
- LESTEL L. (2002). "La production de cêruse en France au XIXe siècle : évolution d'une industrie dangereuse." *Techniques & Culture* **38**.
- LEUCHS J. CH. (1829). *Traité complet des propriétés de la préparation et de l'emploi des matières tinctoriales et des couleurs*. Paris, Malher & Cie.
- MARTIN E. (2008). *Grounds on canvas 1600-1640 in various European artistic centers. Preparation for Painting - The Artist's Choice and its Consequences*, pp. 59-67. Londres, Archetype Publications.
- MARTINETTO P., ANNE M., DOORYHEE E., DRAKOPOULOS M., DUBUS M., SALOMON J., SIMIONOVICI A. and WALTER P. H. (2001). "Synchrotron X-Ray micro-beam study of egyptian make up." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **181**: 744-748.
- MÉRIMÉE J.-F.-L. (1830). *De la peinture à l'huile ou des procédés matériels employés dans ce genre de peinture depuis Hubert et Jean Van-Eyck jusqu'à nos jours* Paris, EREC éditeur (fac-simile 1981).
- MERRIFIELD M. P. (1849). *Original Treatises on the Arts of Painting*. New-York, Dover Publications, Inc.
- MILEUSNIC Z. (2004) "The Venitian Shipwreck at Gnalic, Boograd Na Moru" *The heritage of Serenissima*, Koper
- MONTABERT P. D. (1829-51). *Traité complet de la peinture*, J.-F. Delion.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- NASH S. (2010). "The supply, acquisition, cost and employment of painter's materials at the Burgundian court, c. 1375-1419." Trade in artist's materials pp. 97-142. Londres, Archetype Publications.
- NEEDHAM J. (1976). Science and Civilization in China, Vol 5, pt 3, pp. 15-17. Cambridge.
- NÈGRE V. (2002). "La céruse et le blanchiment des villes de brique au milieu du XVIIIe siècle." Techniques & Culture **38**.
- PEREGO F. (2005). Dictionnaire des matériaux du peintre. Paris, Belin.
- PETIT G. (1907). Céruse et blanc de zinc. Paris, Gauthier-Villars, Masson & Cie.
- PETIT J., ROIRE J. and VALOT H. (1999). Encyclopédie de la peinture 1, Paris, EREC Editeur.
- POMET P. (1694). Histoire générale des drogues. Paris, J.-B. Loyson & A. Pillon.
- PORTER A. L. (1830). The chemistry of the arts. Philadelphia, Carey & Lea.
- PULSIFER W. H. (1888). Notes for a history of lead and an inquiry into the development of the manufacture of white lead and lead oxides. New-York, D. Van Nostrand.
- RAMER B. (1979). "The Technology, Examination and Conservation of the Fayum Portraits on the Petrie Museum." Studies in Conservation **24**: 1-14.
- RIFFAULT V. (1850). Nouveau manuel complet du fabricant de couleurs et de vernis. Paris, Vergnaud & Toussaint.
- RIOUX J.P. and POMAREDE V. (1998). "Les préparations au blanc de plomb en France au XIXeme siècle." Technè **7**.
- SABIN A. H. (1920). White Lead - Its use in paint. New York, John Wiley & Sons, Inc.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- SCHAFFER E. H. (1956). "The Early History of Lead Pigments and Cosmetics in China." *T'oung Pao* **44**: 413-438.
- SCHMIDT C. (1857). *Vollständiges Farben-Laboratorium*, pp. 36-39. Weimar, Voigt.
- SHENG Z. (1983). "Chemistry of Lead in Ancient China". *Huaxue Tonbago* **4**: 52-55 (*trad. F. Wainstein*)
- SOUDÉE R. (1852). *Question de la céruse et du blanc de zinc envisagée sous les rapports du commerce, des arts et de l'hygiène*. Paris, Typographie Beaulé et cie.
- STOLS-WITLOX M. (2011). 'The heaviest and the whitest': lead white quality in north western European documentary sources, 1400-1900. *The National Gallery Technical Bulletin 30th Anniversary Conference Postprints, Studying Old Master Paintings - Technology and Practice*, pp. 284-294. Londres, Archetype Editions.
- STOLS-WITLOX M., MEGENS L. and CARLYLE L. (2012). 'To prepare white excellent...': reconstructions investigating the influence of washing, grinding and decanting of stack-process lead white on pigment composition and particle size. *The Artist's Process : Proceedings of the fourth symposium of the Art Technological Source Research Working Group*, pp. 112-129. Londres, Archetype Publications.
- STOUT G. L. (1932). "The Restoration of Fayum Portraits." *Technical Studies in the Field of Fine Arts* **1**: 82-93.
- THIBAUT A. (1907). *La céruse*. Lyon, A. Storck & Cie.
- THOMPSON D. V. (1956). *The Materials and Techniques of Medieval Paintings*. London, George Allen & Unwin Ltd.
- TUMOSA C. S. and MECKLENBURG M. F. (2005). "The influence of lead ions on the drying of oils." *Reviews in conservation* **6**: 39-47

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- URE A. (1853). A dictionary of arts, manufactures and mines. New-York, D. Appleton & Company.
- VERNATTI P. (1678). "A relation on the making of ceruss" Phil. Trans **12**: 935-936
- WAI C. M. and LIU K. T. (1991). "The Origin of White Lead-From the East or the West." Journal of Chemical Education **68**(1): 25-27.
- WALTER P. H., ROUVERET A and BAGAULT D. (1998). "Peinture hellénistique : les stèles Alexandrines." Technè **7**: 53-56.
- WATIN (1773). L'art du peintre, doreur, vernisseur. Paris, Grangé.
- WELCOMME E. (2007). "Développement de techniques combinées de microanalyse par rayonnement synchrotron pour l'étude de pigments à base de carbonates de plomb" Thèse de Doctorat en Chimie, Paris, Université Pierre & Marie Curie - PARIS 6.





# Chapitre II CHIMIE DES BLANCS DE PLOMB

On a vu précédemment que le terme *blanc de plomb* désigne le pigment à base de carbonates de plomb. Deux phases minérales le composent majoritairement : la cérusite **C** ( $\text{PbCO}_3$ ), carbonate de plomb neutre et l'hydrocérusite **HC** ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), carbonate de plomb hydraté. Les deux phases sont plus rarement associées à d'autres, comme la plumbonacrite **PN** ( $6\text{PbCO}_3 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$ ).

## II.A Généralités

### II.A.1 Géologie

La cérusite est le minéral oxydé de plomb trouvé le plus fréquemment dans la nature (Fig. II.1). Elle se trouve à l'état géologique dans les gisements de galène  $\text{PbS}$ , souvent associée à l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ).

Si son occurrence peut être native, elle peut également provenir d'une transformation de l'anglésite, à *pH* basique (l'anglésite, qui peut elle-même se développer par altération de la galène, disparaît progressivement en présence d'eau chargée en  $\text{CO}_2$ ). Cette transformation est favorisée dans les zones hydrostatiques basses, comme les terrains accidentés sous des climats secs. Dans des conditions de *pH* alcalin, la cérusite peut enfin s'altérer, et former des oxydes de plomb (massicot/litharge  $\text{PbO}$ , minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ...).

On trouve la cérusite aussi bien dans les roches calcaires que non calcaires. Citons pour la première catégorie les gisements de Tsumeb (Namibie, cristaux mesurant jusqu'à 60 cm), Mibladen (Maroc), M'Fouati (Congo), d'Arizona (U.S.A.)... Pour les roches non calcaires, citons en France les gisements français de Farges (Corrèze), de la mine du Rossignol (Indre), de Saint-Pons (Alpes de Haute-Provence).



*Figure II. 1 : Cérusite naturelle – Monte Vecchio, Sardaigne, Italie (Musée de Minéralogie des Mines de Paris, échantillon 6308) © V. Gonzalez*

La formation géologique de l'hydrocérusite est plus rare (Fig. II.2). On la trouve néanmoins dans certains gisements de plomb, souvent associée à la cérusite, à la galène, mais également à d'autres phases plus rares (leadhillite  $\text{Pb}_4(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , matlockite ( $\text{PbFCl}$ ), paralaurionite  $\text{PbCl}(\text{OH})\dots$ ). On peut mentionner plusieurs sites miniers, tels que Tsumeb (Namibie), Langban et Värmland (Suède), Ashover et Somerset (Angleterre), et le Laurion en Attique (Grèce). En France, des gisements ont été relevés en Alsace (Sainte-Marie-aux-Mines).



*Figure II. 2 : Hydrocérusite naturelle (inclusion blanche) – Mereahead quarry, Shepton Mallet, Somerset, Angleterre (Musée de Minéralogie des Mines de Paris, échantillon 16685) © V. Gonzalez*

Enfin, des occurrences géologiques de plumbonacrite ont été relevées uniquement dans la mine de Tiger, Arizona (U.S.A.). Cette rareté s'explique par le fait que cette phase est métastable, et se transforme facilement en hydrocérusite.

## II.A.2 Cristallographie des carbonates de plomb

### II.A.2.a *Cérusite*

La structure cristalline de la cérusite a été déterminée pour la première fois en 1933, par M. Y. Colby (Colby, 1933). Plusieurs affinements auront ensuite lieu, d'abord par K. Sahl puis par C. Chevrier et enfin Y. Ye (Sahl, 1974 ; Chevrier, 1992 ; Ye, 2012).

Elle présente une structure est de type Aragonite (orthorhombique), de paramètres de maille :  $a = 5,179 \text{ \AA}$  ;  $b = 8,492 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,141 \text{ \AA}$ . Son groupe d'espace est  $Pm\bar{c}n$ . La longueur des liaisons Pb-O, de 2,62 à 2,77  $\text{\AA}$ , est relativement homogène, indiquant une faible activité stéréochimique de la paire 6s du plomb II (Fig. II.3).

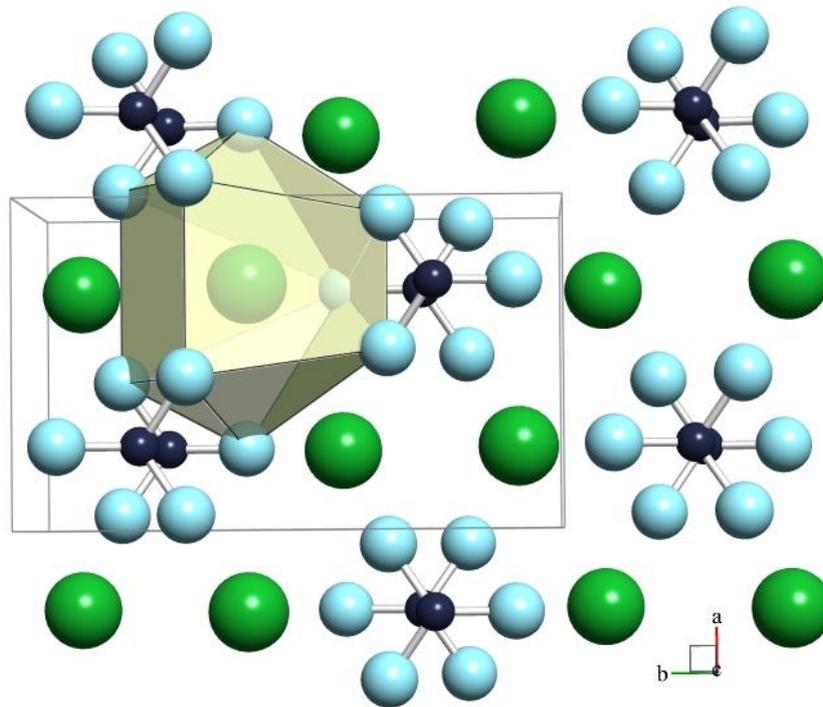


Figure II. 3 : Structure de la cérusite. Atomes de Pb (verts), C (bleu sombre), O (bleu clair).

### II.A.2.b *Hydrocérusite*

Les premières études cristallographiques de l'hydrocérusite ont lieu dès les années 1950 (Kokkoros et Vassiliadis, 1953 ; Cowley, 1956 ; Voronova, 1964). Cependant, les valeurs publiées des paramètres de maille présentent des différences, probablement dues à une confusion avec une autre phase cristalline en présence.

Une précision du système des carbonates de plomb peut être datée de 1966 : Olby démontre l'existence de deux formes basiques proches, expliquant ainsi les différences observées précédemment (Olby, 1966) : il s'agit de l'hydrocérusite ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) et de la plumbonacrite ( $6\text{PbCO}_3 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$ ). La similitude des symétries (respectivement rhomboédrique et hexagonale), l'analogie des plans réticulaires (001) (le rapport des paramètres  $a$  des deux phases est très proche de  $\sqrt{3}$ ), ainsi que des paramètres  $c$  rendent les diffractogrammes relativement semblables, contribuant à entretenir la confusion entre les deux phases.

P. Martinetto a précisé la structure de l'hydrocérusite par DRX Synchrotron Haute-Résolution, sur la ligne ID22 de l'ESRF (Martinetto, 2002). L'arrangement cristallin est ainsi décrit : les atomes de Pb sont distribués hexagonalement en couches alignées selon [001] :

- La couche A est composée d'atomes de Pb (Pb1) et de groupements  $\text{CO}_3$
- La couche B est composée d'atomes de Pb (Pb2) et de groupements OH

On observe un empilement de type ...BAABAA... Notons que la double couche AA correspond au squelette structural de la cérusite.

La structure appartient au système trigonal à réseau rhomboédrique (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ), avec les paramètres de maille :  $a = 5,2465 \text{ \AA}$  ;  $c = 23,702 \text{ \AA}$  (Fig. II.4).

Cette résolution de la structure de l'hydrocérusite se base sur des données DRX-Synchrotron obtenues sur un mélange cérusite/hydrocérusite, et quelques imprécisions demeurent quant à certaines distances interatomiques, l'environnement des atomes de plomb et d'oxygène et les possibles effets de paire libre du plomb II. Une détermination plus précise de la structure a été réalisée par J. Aufort et G. Wallez (Aufort, 2013) dans le cadre de notre étude, à partir d'hydrocérusite pure, sur la ligne ID22 de l'ESRF. Les résultats obtenus concernant les distances entre les différents atomes ( $\text{\AA}$ ) sont présentés dans le Tableau II.1.

Pb1-O1	2,666 (2)	Pb2-O2	2,28 (12)
Pb1-O2	2,24 (1)	Pb2-O2	2,32 (13)
Pb2-Pb2	0,786 (1)	Pb2-O2	2,75 (8)
C-O1	1,302 (3)	Pb2-O2	2,79 (8)
Pb2-O1	2,565 (6)	Pb2-O2	2,80 (8)
Pb2-O1	2,794 (6)	O1-C-O1	119,4 (4)

Tableau II. 1 : Distances atomiques au sein de la structure de l'hydrocérusite (Aufort, 2013).

Chaque atome Pb1 est entouré de 6 O1 des groupes carbonates, en revanche les atomes O2 des groupes hydroxydes sont délocalisés par rapport à la position axiale, avec un taux d'occupation de 1/3. De même, l'atome Pb2 occupe aléatoirement l'une des 6 positions formant un hexagone de 0,79 Å de côté et la paire libre de Pb2 occupe alors vraisemblablement la position opposée. Pb2 est entouré de deux atomes O1 et de 6 atomes O2 eux-mêmes délocalisés. Les deux atomes de plomb présentent donc des coordinances de 7 si l'on fait le choix de considérer seulement les distances Pb-O inférieures à 3,2 Å, mais l'on peut compléter le polyèdre autour de Pb1 en ajoutant 3 voisins plus éloignés (jusqu'à 3,5 Å), ce qui conduit à considérer 5 voisins supplémentaires autour de Pb2. Cette forte dispersion des distances Pb-O confirme l'activité des paires libres. Le groupement CO<sub>3</sub> présente la géométrie triangulaire équilatérale quasi plane attendue. Globalement, ce ré-affinement de la structure a permis de préciser les environnements des atomes de plomb et de diviser les incertitudes par un facteur 2. En complément de cet affinement, on peut se reporter aux travaux de M. R. Bissengaligeva, pour le calcul des distances interatomiques relatives aux atomes d'hydrogène (Bissengaligeva, 2009).

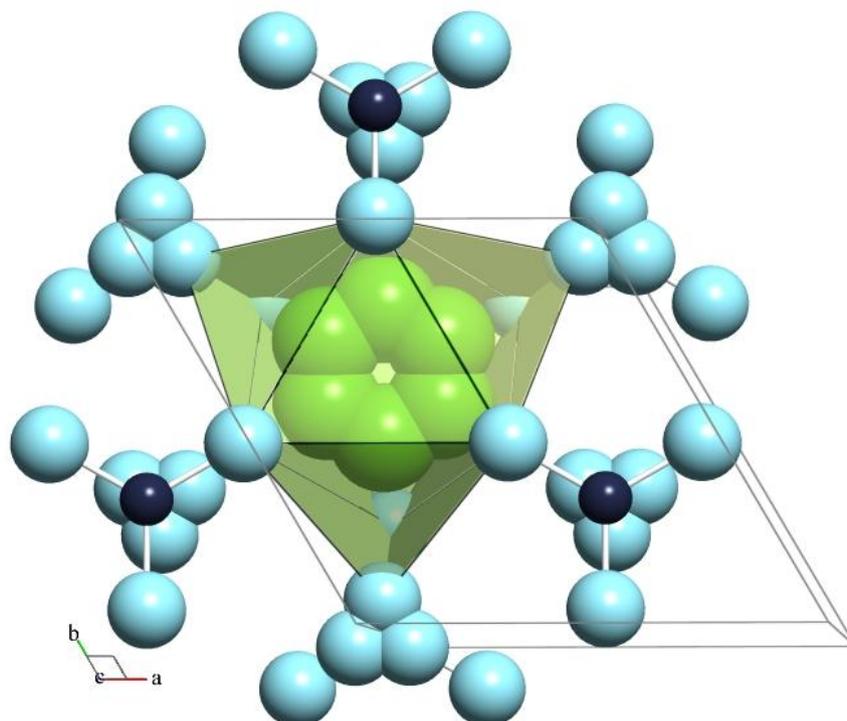


Figure II. 4 : Structure de l'hydrocérusite. Atomes de Pb (verts), C (bleu sombre), O (bleu clair). L'hexagone formé par les positions de l'ion Pb<sup>2+</sup> est visible.

#### II.A.2.c Plumbonacrite

S. V. Krivovichev a détaillé la structure cristalline de la plumbonacrite, à partir d'un échantillon synthétique (Krivovichev, 2000). La structure est de type hexagonal, avec les paramètres de maille :  $a = 9,0921 \text{ \AA}$ ,  $c = 24,923 \text{ \AA}$ . Le groupe d'espace est  $P6_3cm$ . La structure est construite à partir de couches de complexes Pb-O, parallèles au plan (001). Les couches peuvent être décrites à partir de ces motifs Pb-O, combinés à des groupements OH et CO<sub>3</sub> (Fig. II.5) (Brooker, 1983 ; Corbeil, 2007).

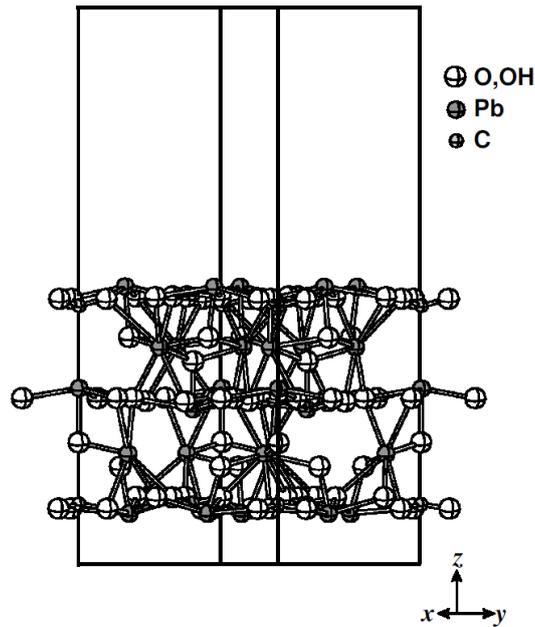


Figure II. 5 : Structure de la plumbonacrite (Krivovichev, 2000).

## II.B Morphologie des cristallites

### II.B.1 Cérusite

W. Franke a mené une étude détaillée de la morphologie de la cérusite, à partir d'une croissance dans un gel de silice, par transport hydrothermal et décomposition d'oxalate  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ , en se basant sur la structure déterminée par M. Y. Colby (Franke, 1982).

Après croissance dans le gel, on obtient des cristaux allongés selon  $[001]$ , formés d'une combinaison de faces  $\{111\}$ ,  $\{021\}$ ,  $\{110\}$  et  $\{010\}$ , ces deux dernières donnant une section pseudo-hexagonale (Fig. II.6).

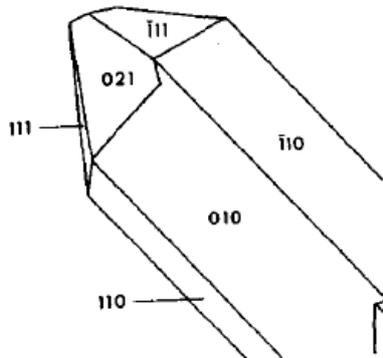


Figure II. 6 : Cristal de cérusite allongé selon la  $[001]$  (Franke, 1982).

Par transport hydrothermal (dissolution de la cérusite  $\text{PbCO}_3$  dans une solution aqueuse de  $\text{CO}_2$  pressurisée à basse température suivie d'une cristallisation à plus haute température, puis de variations de pression et température), on observe que  $\text{PbCO}_3$  est stable jusqu'à 300 °C. Pour des températures plus hautes, on observe une transition vers un oxycarbonate de plomb, et à 350 °C, du plomb métallique est formé.

La morphologie des cristaux est largement indépendante de la température, mais varie fortement avec la pression, comme indiqué sur le schéma suivant (Fig. II.7) :

- Jusqu'à 200 bar, formation de prismes pseudo-hexagonaux et de pyramides pseudo-hexagonales, selon  $\{001\}$  (Fig. II.7.a). Parfois on peut observer des cristaux liés seulement par la combinaison de  $\{001\}$ ,  $\{041\}$  et  $\{221\}$  (Fig. II.7.b). Notons que ces morphologies ne sont pas conformes à la symétrie ponctuelle *mmm* de la cérusite.
- Jusqu'à 500 bar, développement de dipyramides pseudo-hexagonales, de faces dominantes  $\{111\}$  et  $\{021\}$  (Fig. II.7.c).
- Jusqu'à 1000 bar, on favorise l'apparition de cristaux pseudo-hexagonaux tabulaires avec la face  $\{001\}$  dominante (Fig. II.7.d).
- Des pressions supérieures entraînent une précipitation massive de petites plaquettes.

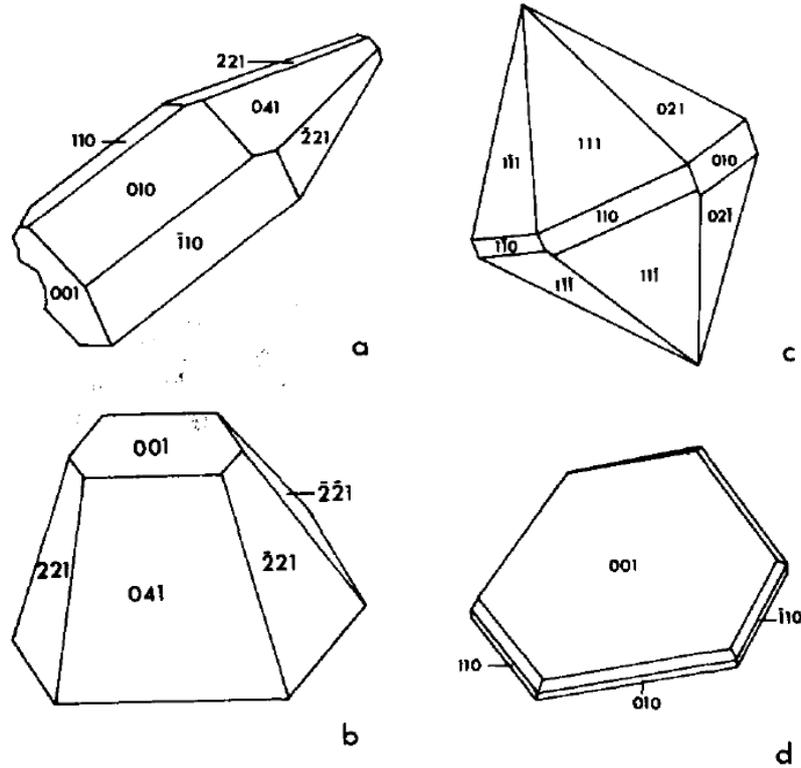


Figure II. 7 : Morphologie des cristaux de cérusite à différentes pressions (Franke, 1982).

La décomposition hydrothermale par chauffage rapide de l'oxalate  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  ne montre aucune influence de la pression sur la morphologie (Fig. II.8). Tous les cristaux sont légèrement allongés dans la direction de l'axe  $c$ .

- Pour  $T < 120^\circ\text{C}$ , des colonnes pseudo-hexagonales sont formées, liées par  $\{110\}$ ,  $\{010\}$  et  $\{001\}$  (figure II.8.a).
- Augmentation de la température ( $T = 180^\circ\text{C}$ ): la face  $\{001\}$  est remplacée partiellement ou complètement par des faces  $\{hkl\}$  et  $\{0kl\}$  (figures II.8.b,c)
- À haute température ( $T = 300^\circ\text{C}$ ), des cristaux riches en faces sont observés, avec toutes les faces appartenant à la zone  $[010]$ , exceptée la face  $\{001\}$  disparaissant (figure II.8.d).
- On observe ponctuellement des cristaux tabulaires de petite taille selon  $[010]$ , surtout dans les poches formées par les gros cristaux à haute température (figure II.8.e)

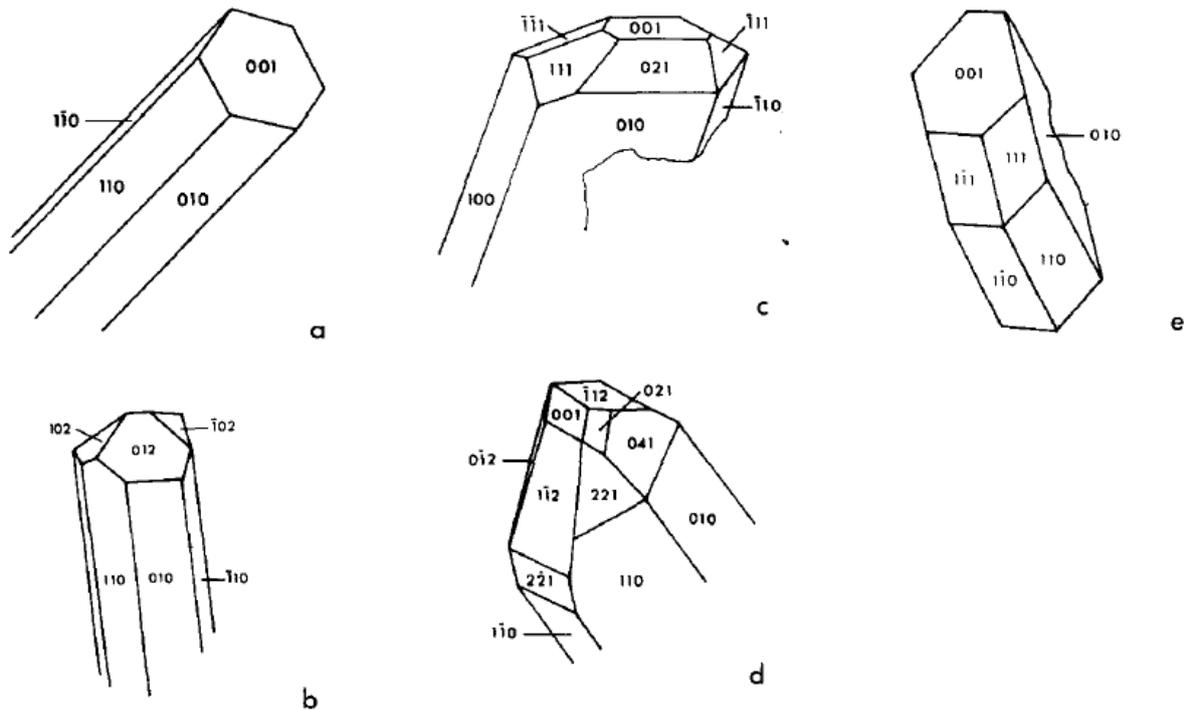


Figure II. 8 : Morphologie des cristaux de cérusite à différentes températures (Franke, 1982).

Plus récemment, Y. Shirota a décrit précisément la stabilité des faces des cristaux de cérusite (Shirota, 2014).

## II.B.2 Hydrocérusite

La morphologie des grains de cette phase a été décrite par plusieurs auteurs : W. B. Pearson et J. Trotter dans un premier temps (Pearson, 1964 ; Trotter, 1974), puis par S. Shahwan qui a réalisé une synthèse d'hydrocérusite à partir de l'ajout de calcite en solution de nitrate de plomb (Shahwan, 2005).

Conformément au caractère bidimensionnel de sa structure, l'hydrocérusite a tendance à former des cristaux tabulaires hexagonaux, où les faces {001} des pinacoïdes prévalent sur les {112} et les {114} des bipyramides hexagonales (Korshin, 2000 ; Shahwan, 2005 ; Bucca, 2009 ; da Cunha, 2014) (Fig. II.9).

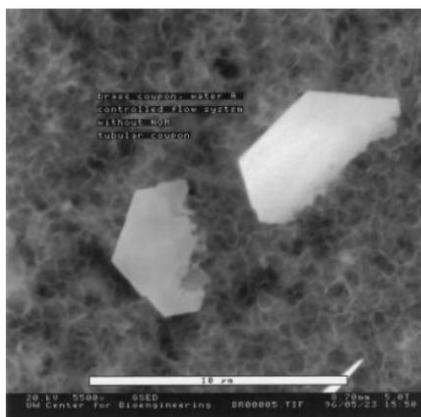


Figure II. 9 : Cristaux d'hydrocérusite obtenus par corrosion du plomb en milieu aqueux pendant 6mois (Korshin, 2000)

## II.C Formation des phases carbonate de plomb en milieu aqueux

### II.C.1 Généralités

P. Taylor a étudié en détail l'évolution du système cristallographique PbO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, composé d'un nombre très important de solides cristallins (Taylor, 1984). Il est important de noter que la cérusite et l'hydrocérusite sont les phases les plus stables dans des conditions atmosphériques normales. De plus, D. A. Grisafe a mis en évidence plusieurs oxycarbonates (PbO)<sub>x</sub>.(PbCO<sub>3</sub>) au cours de la décomposition thermique de la cérusite (Grisafe, 1964). En milieu aqueux, les conditions de stabilité sont liées au rapport des concentrations en ions [OH<sup>-</sup>]/[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>], lui même dépendant du pH et de la pression partielle de CO<sub>2</sub>. De manière générale, à pH < 8, le plomb précipite sous forme de cérusite, et sous forme d'hydrocérusite à pH > 8 (Barnes, 1996).

On trouve un résumé dans le travail de E. Welcomme des caractéristiques de la spéciation et de la solubilité des espèces (Welcomme, 2007). En milieu aqueux, le plomb se trouve soit sous forme d'ions libres Pb<sup>2+</sup> soit sous forme de complexes ou de précipités de type PbOH<sup>+</sup>, Pb(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> (espèces hydroxylées) ou de complexes avec ligands (tels que les carbonates). La concentration du plomb en solution est donc influencée par la présence des carbonates très réactifs, mais également par la formation des phases solides de type hydrocérusite et cérusite ou des autres espèces carbonatées ou oxydées solubles.

A partir des travaux antérieurs de plusieurs auteurs (Patterson, 1977, 1982 ; Stumm, 1981), E. Welcomme résume un ensemble de réactions possibles de précipitation/dissolution (Tableau II.2):

Réactions d'équilibres	Constantes thermodynamiques
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$\log K = -14$
$H_2CO_3(aq) \leftrightarrow HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$	$\log K = -6,3$
$HCO_3^-(aq) \leftrightarrow CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq)$	$\log K = -10,3$
$Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrow PbOH^+ + H^+$	$\log K = -7,9$
$Pb^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_2$	$\log K = 11$
$Pb^{2+} + 3OH^- \leftrightarrow Pb(OH)_3^-$	$\log K = 14$
$2Pb^{2+} + H_2O \leftrightarrow Pb_2(OH)^{3+} + H^+$	$\log K = -6,4$
$Pb^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow PbHCO_3^-$	$\log K = 3,5$
$Pb^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow PbCO_3$	$\log K = 6,3$
$Pb^{2+} + 2CO_3^{2-} \leftrightarrow Pb(CO_3)_2^{2-}$	$\log K = 9,5$
$PbCO_3(s) + 2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + H_2CO_3$	$\log K = 3,5$
$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2(s) + 6H^+ \leftrightarrow 3Pb^{2+} + 2H_2CO_3$	$\log K = 14$
$PbO(s) + 2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + H_2O$	$\log K = 12,7$
$Pb(OH)_2(s) + 2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$	$\log K = 8,2$

Tableau II. 2 : Constantes thermodynamiques – spéciation du système PbO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Welcomme, 2007).

Une grande complexité des équilibres est ainsi mise en évidence, puisque ceux-ci dépendent de nombreux paramètres (*pH*, *T*, concentrations en carbonates, plomb, nature des ions en solution...)

E. Welcomme met également en lumière les conditions de formation des phases carbonates de plomb lors de leur synthèse en solution (ajout de carbonates solides (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dans une solution d'acétate de plomb tri-hydraté 10<sup>-2</sup> M (Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O), le *pH* variant entre 3 et 14), cela afin de modéliser la réaction des vapeurs d'acide acétique sur le plomb métallique (Welcomme, 2007).

Les résultats obtenus montrent une formation prédominante de la cérusite en milieu acide, de l'hydrocérusite en milieu neutre à légèrement basique et de la plumbonacrite en milieu fortement basique (Fig. II.10 et 11).

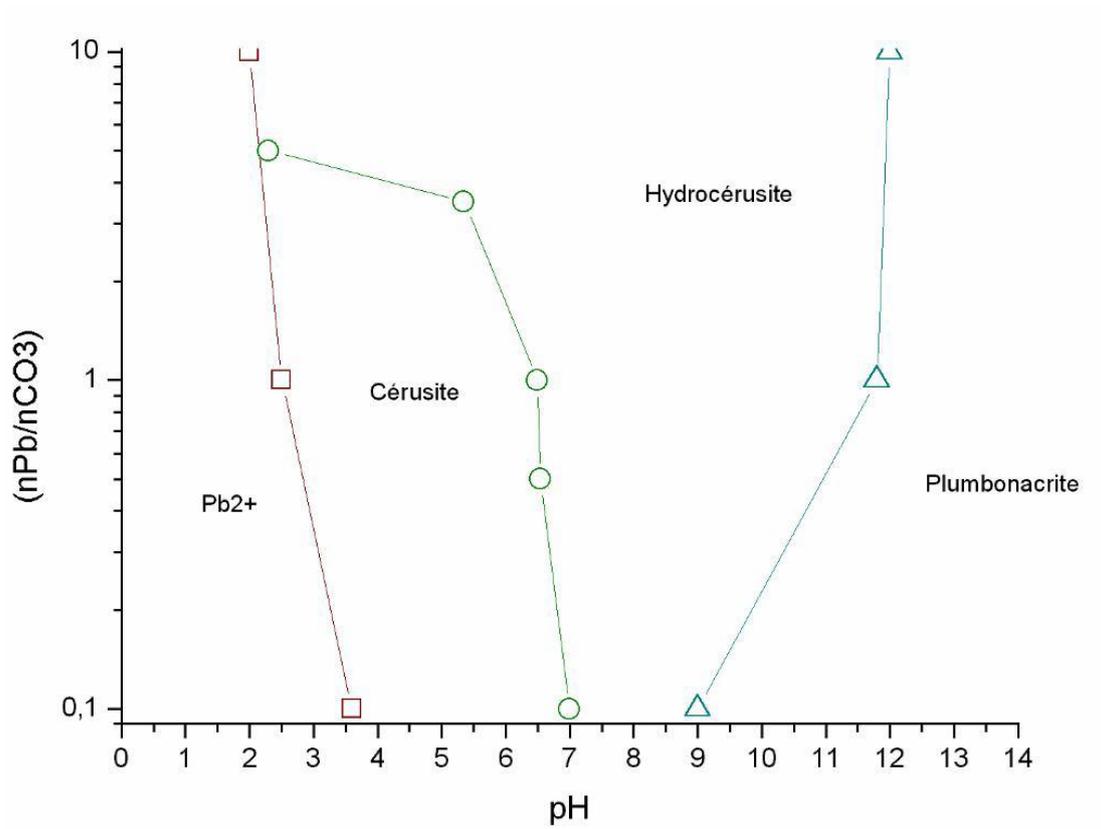


Figure II. 10 : Domaines de formation des phases carbonates de plomb en fonction du pH initial et de la teneur en carbonates solides ajoutés à une solution d'acétate de plomb. Ce diagramme est obtenu en faisant varier le rapport  $(nPb/nCO_3)$  selon le pH (Welcomme, 2007)

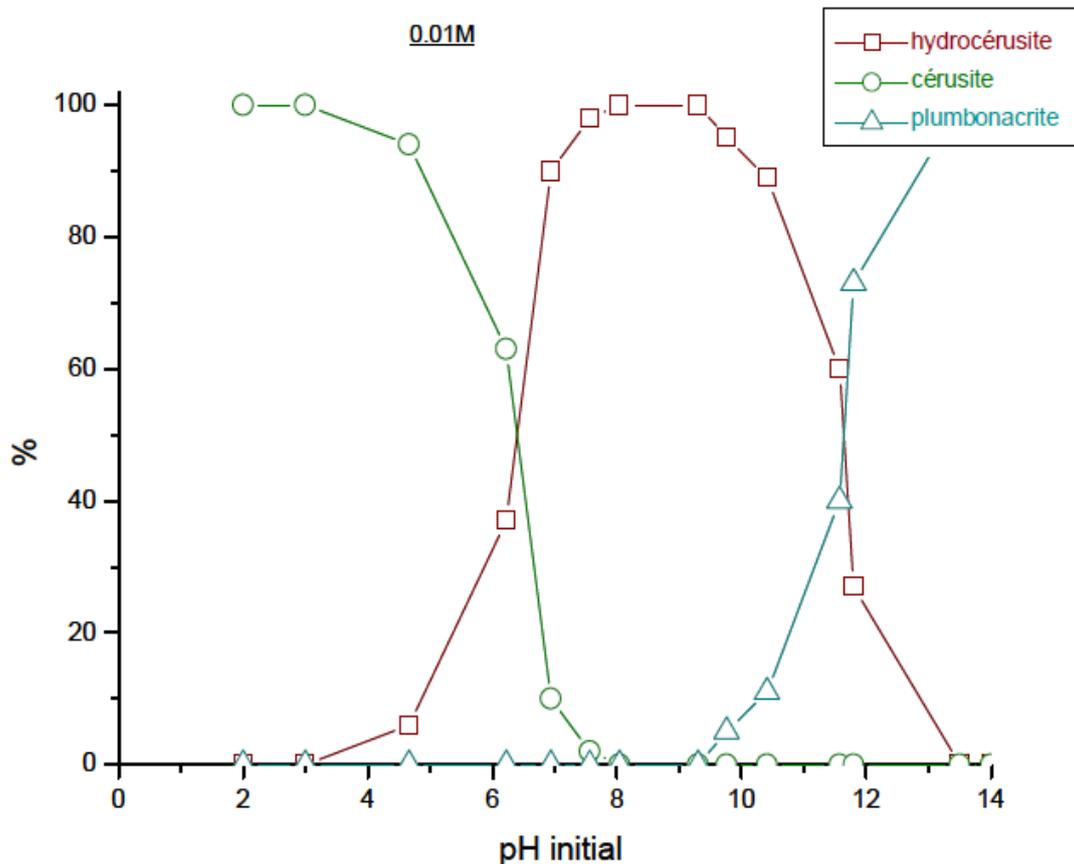


Figure II. 11 : Pourcentages massiques des carbonates de plomb formés à partir de l'ajout stœchiométrique de carbonates solides à une solution d'acétate de plomb (Welcomme, 2007)

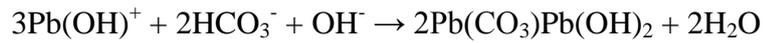
- À pH inférieur à 6,3 ( $pK_a$  du couple  $H_2CO_3/HCO_3^-$ ) le plomb sous forme  $Pb^{2+}$  précipite les carbonates (essentiellement sous la forme  $H_2CO_3$ ), pour former majoritairement de la cérusite :



- À pH compris entre 6,3 et 7,9 ( $pK_a (H_2CO_3/HCO_3^-) < pH < pK_a (Pb^{2+}/Pb(OH)^+)$ ) le plomb sous forme  $Pb^{2+}$  précipite les carbonates sous la forme ( $HCO_3^-$ ) pour former majoritairement la cérusite :



- À pH compris entre 7,9 et 9,9 ( $pK_a (Pb^{2+}/ Pb(OH)^+) < pH < pK_a (Pb(OH)^+/Pb(OH)_2)$ ), c'est sous la forme majoritaire  $Pb(OH)^+$  cette fois que le plomb s'associe aux carbonates pour produire majoritairement l'hydrocérusite :



- À pH compris entre 10,3 et 11 ( $pK_a (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) < \text{pH} < pK_a (\text{Pb}(\text{OH})_2/\text{Pb}(\text{OH})_3^-)$ ), c'est encore l'hydrocérusite qui est formée selon la réaction :



- Au-delà de pH = 11 ( $pK_a (\text{Pb}(\text{OH})_2/\text{Pb}(\text{OH})_3^-)$ ), c'est la plumbonacrite qui est formée majoritairement selon la réaction :



### Conclusion partielle

L'équilibre entre les deux phases en milieu aqueux est fortement conditionné par le pH. Pour être en présence de cérusite pure, ce dernier doit être inférieur à 3. Pour être en présence d'hydrocérusite pure, le pH doit être compris entre 7,9 et 9,9.

#### II.C.2 Synthèse des phases en milieu aqueux : influence du pH sur la morphologie des cristallites

L'étude extensive menée par E. Welcomme révèle la très forte influence du pH sur le faciès des cristaux lors de la précipitation des phases carbonates de plomb (Welcomme, 2007). De manière générale, la cérusite (obtenue à pH acide) cristallise présente des morphologies aciculaires, ou de grains arrondis. L'hydrocérusite présente quant à elle des morphologies de plaquettes, de diamètre inférieur au micron. Enfin, la plumbonacrite semble cristalliser sous forme de feuillets de dimensions importantes. En plus du pH, E. Welcomme remarque que d'autres facteurs (vitesse d'agitation de la solution, vitesse d'incorporation du réactif) peuvent influencer sur les morphologies. De plus, la forme initiale du plomb introduit dans la solution peut elle aussi mener à différentes morphologies : deux formes ont donc été considérées, l'acétate de plomb et l'oxyde PbO (Massicot 80%, Litharge 20%). En effet, la première forme est plus soluble que la seconde : des mécanismes en solution vont induire des complexations avec les carbonates, tandis que des mécanismes de surface sont mis en œuvre dans le cas de l'oxyde.

### *II.C.2.a Synthèse à base d'acétate de plomb*

Lors des synthèses à partir d'acétate de plomb, selon les conditions de travail, les produits obtenus sont variés : composés mixtes, cérusite, hydrocérusite.

Une seule condition de travail mène à l'observation de mélanges de phases hydrocérusite-plumbonacrite : une solution d'acétate de plomb à  $pH$  8,5 dans laquelle ont été ajoutés des carbonates sous la forme  $CO_3^{2-}$ , à  $pH$  10,8. Des modifications de morphologie de grains et de phases formées ont lieu selon la vitesse d'addition des carbonates dans le milieu : les plaquettes, de petite taille à faible vitesse d'ajout, voient leur taille s'homogénéiser et croître lors de l'augmentation de la vitesse. Les phénomènes de nucléation et de croissance ne sont donc probablement pas les seuls processus qui entrent en jeu. La présence de deux compositions chimiques nettement différentes, plumbonacrite et hydrocérusite, laisse en effet penser que l'explication ne peut se restreindre à un simple phénomène de croissance cristalline. Les transformations morphologiques des grains viendraient de l'évolution des phases en présence au cours du temps de réaction. En effet, avec l'augmentation du temps d'ajout, on note une proportion grandissante d'hydrocérusite (phase la plus stable).

Plusieurs conditions permettent d'obtenir de la cérusite pure à partir d'acétate de plomb. Il s'agit dans tous les cas de carbonates sous la forme  $H_2CO_3/HCO_3^-$  réagissant avec le plomb sous la forme  $Pb^{2+}$ . Les grains possèdent toujours une morphologie en forme d'aiguille plus ou moins fine. Cette fois, dans le cas d'une solution sursaturée en carbonates, c'est la vitesse d'ajout des carbonates qui influe sur la taille des cristallites (plus l'ajout est lent plus la taille est importante).

Une condition testée par E. Welcomme permet d'obtenir de l'hydrocérusite pure, quelle que soit la vitesse d'addition des réactifs : l'ajout de carbonates en solution à partir d'une solution d'acétate de plomb à  $pH$  7,5. Cette valeur de  $pH$  ne fait plus intervenir l'équilibre entre hydrocérusite et plumbonacrite. Dans ce cas, peu de différences de taille ont été remarquées, seule la vitesse d'agitation semble jouer un rôle : sa diminution entraîne une augmentation de la taille moyenne des agglomérats.

### *II.C.2.b Synthèse à partir d'oxyde de plomb*

Du fait de la faible solubilité de PbO dans le système, E. Welcomme relève des mélanges de phases hétérogènes (plumbonacrite, hydrocérusite, oxyde de plomb). Selon le *pH* alors choisi, et les vitesses d'ajouts des réactifs, différentes morphologies ont alors été mises en évidence.

- À *pH* inférieur à 7,8, l'oxyde de plomb se dissout en partie dans la solution sous forme d'ions  $\text{Pb}^{2+}$ . Des mécanismes de réaction d'espèces solubilisées entrent alors en jeu et permettent l'obtention d'hydrocérusite. Cependant des grains d'oxyde subsistent et une proportion non négligeable de plumbonacrite est relevée. Pour une vitesse d'ajout rapide, on observe de petits grains de l'ordre du micromètre, tandis que pour des vitesses d'ajout moins importantes, les grains s'agglomèrent selon des structures en feuillets.

- À *pH*  $\approx 9,5$ , l'oxyde de plomb ne se dissout que très peu dans l'eau. Il faut du temps pour que le phénomène de dissolution-recristallisation soit assez avancé et que l'oxyde réagisse en intégralité. La cinétique de cette transformation dépend donc de la vitesse de dissolution du PbO et de la vitesse de croissance de l'hydrocérusite. L'existence d'un film de solution entre les deux phases autorise la dissolution de l'oxyde de plomb et simultanément l'augmentation puis l'orientation des cristallites d'hydrocérusite. Pour une vitesse d'ajout élevée, on observe des plaquettes d'une épaisseur de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  qui s'accumulent à la surface des cristaux (5  $\mu\text{m}$ ). Pour une vitesse d'ajout faible, le milieu est devenu relativement homogène, les gros cristaux ont disparu, mais il subsiste des plaquettes de 0,5  $\mu\text{m}$ .

- Lorsque le plomb se trouve sous la forme  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (*pH* proche de 9,9 jusqu'à *pH*  $\approx 11$ ) à la surface des grains d'oxyde de plomb, et les espèces carbonates sous la forme  $\text{HCO}_3^-$ , il semblerait que deux phénomènes puissent avoir lieu : l'olation des espèces  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  suivie par la complexation (oxolation) grâce aux carbonates présents dans le milieu. Cette hypothèse est suggérée par la structure en feuillet de l'hydrocérusite et pourrait expliquer les différences de morphologies de grain observées.

### **Conclusion partielle**

La précipitation des phases carbonates de plomb mène à une grande variété de morphologies de cristallites : le *pH* n'est pas le seul paramètre contrôlant la composition des phases cristallines formées.

## **II.D Formation des phases carbonate de plomb par corrosion du plomb métallique sous l'influence combinée de vapeurs acides et de dioxyde de carbone**

### **II.D.1 Généralités**

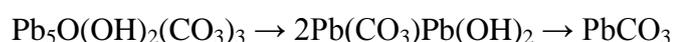
La haute réactivité du plomb métallique aux vapeurs d'acide acétique est étudiée depuis de nombreuses années (Turgoose, 1985 ; Graedel, 1994 ; Degriigny, 1996 ; Schotte, 2006), du fait de sa potentielle dangerosité pour les œuvres en plomb exposées dans les musées. La formation d'acétates de plomb à divers degrés d'hydratation qui en résulte dans un premier temps peut en effet entraîner le développement de craquelures à la surface du métal, jusqu'à sa désagrégation.

Le procédé ancien de synthèse du blanc de plomb, comme nous l'avons vu précédemment, est fondé sur la corrosion de plomb métallique induite par des vapeurs d'acide acétique, en atmosphère riche en CO<sub>2</sub>. Plusieurs études ont été réalisées pour s'approcher de ces conditions. Citons ainsi le travail de J. Tétreault, révélant par DRX les divers produits formés dans des conditions d'humidité relative de 54%, avec différentes concentrations en acide acétique (Tétreault, 1998). Pour de faibles concentrations en vapeurs d'acide acétique (3-6 mg.m<sup>-3</sup>) l'oxyacétate de plomb hydraté (Pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2PbO.H<sub>2</sub>O) est détecté après un mois, suivi de plumbonacrite, d'hydrocérusite et de PbO. Pour des concentrations plus élevées, de multiples produits sont rapidement formés : majoritairement de l'hydrocérusite (issue de la transformation de la plumbonacrite et de PbO, décrite par (Tranter, 1976 ; Shoesmith, 1988)). Aucune détection de cérusite n'est cependant rapportée.

Une étude expérimentale a été réalisée par E. Welcomme, à partir d'exposition de coupons de plomb à des vapeurs d'acide acétique en milieu enrichi en CO<sub>2</sub> grâce à la mise en solution de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans l'acide acétique (Welcomme, 2007). La voie de synthèse est inspirée

directement du procédé de Krems, décrit dans le chapitre précédent de ce travail. Une variation du pH de l'acide entre 2 et 3 a été mise en place, ainsi que de la masse de  $K_2CO_3$  ajoutée. La quantité de carbonates ajoutée et le pH conditionnent fortement la quantité de matière corrodée : plus le dégagement gazeux est important, plus le produit de corrosion se forme en quantités importantes. Pour un pH de 2,5-2,7 (valeur permettant la cinétique de transformation la plus rapide), et une masse de  $K_2CO_3$  de 0,5 g, les trois phases constitutives du blanc de plomb ont été détectées, majoritairement la plumbonacrite et l'hydrocérusite.

La tendance générale semble aller dans le sens d'une transformation successive au cours de l'acidification et de la carbonatation de la couche de corrosion :



La formation d'acétates de plomb, peut-être initiateurs de la réaction n'a pas pu être mise en évidence. Dans ce cas, les composés formés dans un milieu riche en  $CO_2$  sont essentiellement les carbonates de plomb, avec une part plus importante d'hydrocérusite. Ce résultat interpelle, puisque la transformation  $2Pb(CO_3)Pb(OH)_2 \rightarrow PbCO_3$  est favorisée par la présence de  $CO_2$ . E. Welcomme précise cependant que ces résultats restent difficiles à expliquer du fait de possibles phénomènes de dissolution partielle et de recristallisation.

### **Conclusion partielle**

La corrosion du plomb sous l'influence de vapeurs d'acide acétique semble mener à la formation de phases cristallines variées, selon les conditions sous lesquelles elle se déroule.

#### II.D.2 Le rôle de l'acide acétique et du dioxyde de carbone

Une question fondamentale pour la compréhension des procédés de fabrication anciens porte sur la possibilité de formation des phases cristallines constitutives du blanc de plomb, hors de la présence de l'un des deux réactants présent dans la voie de synthèse traditionnelle du pigment : l'acide acétique ou le  $CO_2$ .

Le rôle de l'acide acétique comme agent catalytique a déjà été relevé par R. Faivre. L'acétate de plomb se comporterait comme un intermédiaire accélérant la transformation du

plomb en carbonates sous l'action du CO<sub>2</sub> de l'air, l'acide acétique n'étant donc pas consommé (Faivre, 1963).

E. R. Caley indique également que l'apport de CO<sub>2</sub> par une source externe *favorise* la transformation lente de l'acétate en cérusite (Caley, 1945). Ces résultats sont soutenus par les travaux de A. Niklasson, portant sur la corrosion du plomb par des vapeurs d'acide acétique (170 ppb) et de CO<sub>2</sub> (350 ppm v/v), dans des conditions variables de température (4 ou 22°C) et d'humidité relative (entre 40 et 95%) (Niklasson, 2008). Les phases identifiées à la suite de la corrosion sont l'hydroxyacétate de plomb, la plumbonacrite, l'hydrocérusite et le massicot PbO (la cérusite n'a pas été détectée). L'étude montre que l'effet de l'humidité relative sur la nature des produits formés est important, à concentration d'acide acétique dans l'air identique. La réactivité des produits de corrosion formés a également été étudiée : l'hydroxyacétate de plomb formé a été exposé à un flux d'air contenant 350 ppm de CO<sub>2</sub> : 80% de l'acétate est alors transformé en hydrocérusite. En revanche, l'exposition d'hydrocérusite à un flux d'air contenant la même quantité de CO<sub>2</sub> et 170 ppb d'acide acétique n'a mené qu'à une formation d'acétate très réduite (3%). Le schéma réactionnel suivant (Fig. II.12) est proposé pour la corrosion du plomb :

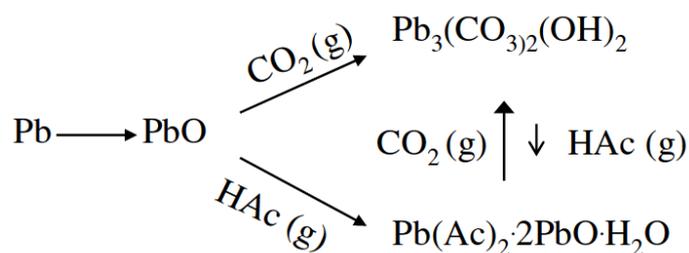


Figure II. 12 : Schéma réactionnel de la corrosion du plomb en milieu humide enrichi en acide acétique (Niklasson, 2008).

Selon A. Niklasson, si le CO<sub>2</sub> n'entre pas en jeu, l'hydroxyacétate est formé, par action de l'acide acétique. Cet acétate peut alors se convertir rapidement en hydrocérusite, sans, cette fois l'aide du CO<sub>2</sub>. Cependant, l'influence d'un fort apport en CO<sub>2</sub> sur l'hydrocérusite n'a pas été examinée. Notons que les températures étudiées par A. Niklasson sont inférieures à celles pouvant être atteintes dans un empilement de jarres lors de la synthèse du blanc de plomb (> 50°C).

## Conclusion partielle

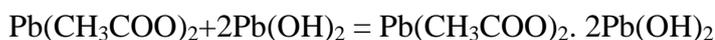
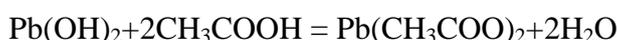
Si les effets de l'acide acétique et du dioxyde de carbone sur le plomb métallique ont été étudiés, plusieurs questions subsistent. En particulier, l'évolution du système de corrosion représentatif du procédé d'empilement demande à être précisée.

### II.D.3 Croissance des cristallites

L'étude la plus récente portant sur la morphologie des cristaux de carbonates de plomb lors d'une synthèse par corrosion du plomb métallique a été effectuée par A. Sanchez-Navas (Sanchez-Navas, 2013). Les deux phases constitutives du blanc de plomb ont été obtenues d'une part par croissance en phase vapeur, d'autre part par croissance en gel ou solution.

#### II.D.3.a *Croissance en phase vapeur*

Dans le cas de la croissance en phase vapeur, la formation des deux phases a lieu via oxydation du plomb métallique, due aux vapeurs d'acide acétique. L'acétate de plomb obtenu est alors transformé en carbonate par du CO<sub>2</sub>, selon les réactions suivantes :



Notons qu'aucune mention d'une transformation spontanée de l'oxyacétate en carbonate de plomb n'est faite.

Trois types de sources de CO<sub>2</sub> ont été utilisées : une source biologique (bactérie du genre *Acetobacter*), fumier de cheval (identique au procédé historique d'empilement) et un flux de gaz CO<sub>2</sub>. Le temps de réaction était de 5 jours. Les résultats indiquent qu'à terme, seule la phase hydrocérusite est obtenue à partir de la culture de bactéries. Cette phase est faiblement cristallisée. Lorsque le fumier est utilisé, un mélange des deux phases, là encore de faible cristallinité est obtenu. Dans le cas du flux de CO<sub>2</sub>, seule de la cérusite est observée. Notons que ces résultats sont obtenus au terme des 5 jours de réaction : les probables formes intermédiaires ne sont pas relevées par les auteurs.

Ces expériences ont mis en évidence la présence d'une phase intermédiaire acétate de plomb sous la forme de cristaux en plaquettes, d'une taille d'environ 1  $\mu\text{m}$ .

Au cours de la carbonatation de l'acétate de plomb, des particules d'aspect granulaire et de taille nanométrique sont observées à la surface du métal : il s'agit de carbonates de plomb en cours de formation.

#### *II.D.3.b Croissance en solution/gel*

Les cristaux de cérusite et d'hydrocérusite précipités dans un médium liquide ou gel sont idiomorphiques, c'est-à-dire que la transformation d'un cristal de dimensions homogène résulte en un autre cristal de mêmes proportions.

La cérusite formée possède généralement une morphologie aciculaire, accompagnée du développement de formes équilibrées  $\{110\}$ ,  $\{010\}$  et  $\{021\}$ . Ainsi, des cristallites de cérusite de tailles importantes présentent des morphologies bipyramidales pseudo-hexagonales. Les faces de ces cristallites contiennent une matrice de cristallites aciculaires de tailles nanométriques, correspondant à une cristallisation secondaire (cérusite sur cérusite). Des agrégats de cristaux de cérusite ont également été observés, ce qui soutient les observations réalisées dans le cadre de ce travail lors des recréations de procédés post-synthèse.

L'hydrocérusite formée développe les formes équilibrées suivantes : dipyramides ditrigonales  $\{112\}$  et  $\{114\}$ , en addition au pinacoïde basal  $\{001\}$ .

#### *II.D.3.c Contrôle cinétique de la morphologie des carbonates de plomb*

La croissance cristalline est un processus complexe composé de deux étapes principales : un transport de matière depuis le médium jusqu'à la surface de la cristallite suivi d'un attachement de cette matière. Dans la plupart des cas, des facteurs cinétiques tels que la sursaturation déterminent les mécanismes de croissance et les morphologies des cristallites.

La faible cristallinité observée pour les phases carbonates de plomb lors de leur synthèse en phase vapeur résulte ainsi d'une sursaturation en cérusite et hydrocérusite due :

- à la forte concentration d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  dans la vapeur d'eau condensée à la surface du plomb métallique (haute solubilité du précurseur acétate de plomb dans l'eau)
- à la réduction du caractère acide de la solution acétate de plomb / eau par l'air ambiant (et le  $\text{NH}_3$  relâché conjointement au  $\text{CO}_2$  dans le cas des micro-organismes), qui augmente la concentration de carbonates en solution.

En revanche, lors de la croissance en milieu gel, un transport diffusif est assuré, ce qui permet le développement de cristallites de tailles plus importantes. Cet aspect est plus éloigné du travail ici mené et ne sera donc pas décrit en détail.

### **Conclusion partielle**

La croissance des cristallites des phases constitutives du blanc de plomb obéit à des règles complexes : le développement de formes équilibrées différentes est possible.

## CONCLUSION

---

Les résultats obtenus au cours de précédentes études permettent de mettre en lumière la complexité du système étudié dans notre travail, particulièrement au niveau de la microstructure. Il semble évident que des variations des conditions de synthèse des phases carbonates de plomb entraînent non seulement des modifications significatives des morphologies des cristallites, mais aussi des différences de ratios entre ces phases. Si on se replace dans un cadre historique, il est certain qu'une synthèse par corrosion du plomb métallique menée au Moyen-âge ne fournira pas, tant au niveau microstructural qu'au niveau de sa composition, un produit semblable à celui issu d'une synthèse en voie aqueuse ou par électrolyse effectuée au début du XX<sup>ème</sup> s.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes particulièrement intéressés au blanc de plomb « pré-industriel », c'est-à-dire issu du procédé d'empilement. On peut raisonnablement supposer que la mise en œuvre de ce procédé, finalement très peu modifiée au cours des siècles, mène à la formation d'un produit « standard ». À partir de cette hypothèse, il apparaît nécessaire d'apporter de nouveaux éléments de réponse quant à la formation des phases cristallines du blanc de plomb lors de leur synthèse par corrosion du plomb métallique en présence d'acide acétique et de dioxyde de carbone, cela afin de mieux comprendre les matériaux de base que se fournissaient les peintres. Cependant, comme on l'a vu précédemment, la synthèse antique du blanc de plomb était quasi-systématiquement accompagnée d'un ensemble de procédés post-synthèse. Une nouvelle hypothèse de travail est que ces procédés peuvent entraîner une modification de la composition de ce produit « standard » obtenu par corrosion du plomb. Ceci incite à reconstituer ces procédés sur des produits calibrés, afin de tester leur effet.

Enfin, on a pu voir que l'équilibre entre ces phases minérales était très sensible au facteur  $pH$  : une bonne compréhension des couches picturales parfois vieilles de plusieurs siècles ne saurait exister sans s'assurer de la non-évolution de leur composition minérale.

## Références bibliographiques

- AUFORT J. (2013). "Pigments à base de blanc de plomb : étude cristalochimique du système cérusite-hydrocérusite", Rapport de stage - Chimie Paris-Tech.
- BARNES G. L. and DAVIS A. P. (1996). "Dissolution of lead paint in aqueous solutions." *J. Environ. Eng.* **122**: 663-666.
- BISSENGALIYEVA M. R. (2009). "Determination of hydrogen atom positions in basic lead carbonate hydrocerussite by quantum chemical methods and simulation of the vibrational spectra." *J. Structural Chem.* **50**(2): 343-347.
- BROOKER M. H., SUNDER S., TAYLOR P. and LOPATA V. J. (1983). "Infrared and Raman spectra and x-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates." *Can. J. Chem.* **61**: 494-502.
- BUCCA M., DIETZEL M., TANG J., LEIS A. and KOEHLER S. J. (2009). "Nucleation and crystallization of otavite, witherite, calcite, strontianite, hydrozincite, and hydrocerussite by CO<sub>2</sub> membrane diffusion technique." *Chem. Geol.* **266**: 152-165.
- CHEVRIER C., GIESTER G., HEGER G., JAROSCH D., WILDNER M. and ZEMANN J. (1992). "Neutron single-crystal refinement of cerussite, PbCO<sub>3</sub>, and comparison with other aragonite-type carbonates." *Zeitschrift für Kristallographie* **199**: 67-74.
- COLBY M. Y. and LACOSTE L. J. B. (1933). "The crystal structure of cerussite." *Zeitschrift für Kristallographie* **84**(3-4): 299-309.
- CORBEIL M-C., SIROIS P. J. (2007). "A Note on a Modern Lead White, Also Known as 'Synthetic Plumbonacrite'." *Studies in Conservation* **52**(4): 281-288.
- COWLEY J. M. (1956). "Electron-diffraction study of the structure of basic lead carbonate, 2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>." *Acta Crystallogr.* **9**: 391-396.
- DA CUNHA D. L., PEREIRA G. F. C., FELIX. J. F., ALBINO AGUIAR J., DE AZEVEDO W. M. (2014). "Nanostructured hydrocerussite compound (Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) prepared by laser ablation technique in liquid environment." *Mater. Res. Bull.* **49**: 172-175.

## Références bibliographiques

- DEGRIGNY C., LE GALL R. and GUILMINOT E. (1996). "Faciès de corrosion développés sur des poids en plomb du musée du CNAM de Paris" Proceedings of the XI<sup>th</sup> ICOM-CC Triennial Meeting, Edinburgh, 1-6 September 1996 : 865-866.
- FAIVRE R. and WEISS R. (1963). Composés du Plomb et de l'Oxygène, *in* Nouveau traité de Chimie Minérale, **7**, pp. 469-803. Paris, Masson & Cie.
- FRANKE W. and LENK K. (1981). "The morphology of cerussite PbCO<sub>3</sub> grown in silica gel and on hydrothermal conditions." *Journal of Crystal Growth* **51**: 309-313.
- GRAEDEL T. E. (1994). "Chemical mechanisms for the atmospheric corrosion of lead." *Journal of the Electrochemical Society* **141**(4): 922-927.
- GRISAFE D. A. and WHITE W. B. (1964). "Phase relations in the system PbO-CO<sub>2</sub> and the decomposition of cerussite." *Am. Mineral.* **49**: 1184-1198.
- KORSHIN G. V., FERGUSON J. F. and LANCASTER A. N. (2005). "Influence of natural organic matter on the morphology of corroding lead surfaces and behavior of lead-containing particles." *Water Research* **39**(5): 811-818.
- KOKKOROS P. and VASSILIADIS K. (1953). "Röntgenkristallographie von Hydrocerussit" *Tschermaks Mineral. Petrol. Mitt.* **3**: 298
- KRIVOVICHEV S. V. and BURNS P. C. (2000). "Crystal chemistry of basic lead carbonates. II. Crystal structure of synthetic 'plumbonacrite'." *Mineralogical Magazine* **64**(6): 1069-1075.
- OLBY J. K. (1966). "Basic lead carbonates." *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**: 2507-2512.
- PEARSON W. B., CALVERT L. D., TROTTER J. (1964). *Structure Reports* **29**, Utrecht.
- STUMM W. and MORGAN J. J. (1981). *Aquatic chemistry – an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters* ; Wiley – Interscience, New-York, 2<sup>ème</sup> édition: 780

## Références bibliographiques

- MARTINETTO P., ANNE M., DOORYHEE E., WALTER P. and TSOUCARIS G. (2002). "Synthetic hydrocerussite,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , by X-ray powder diffraction." *Acta Crystallographica C* **58**: 82-84.
- NIKLASSON A., JOHANSSON L.-G. and SVENSSON J.-E. (2008). "The influence of relative humidity and temperature on the acetic acid vapour-induced atmospheric corrosion of lead." *Corrosion Science* **50**(11): 3031-3037.
- PATTERSON J. W., ALLEN H. E. and SCALA J. J. (1977). "Carbonate precipitation for heavy-metals pollutants." *Journal Water Pollution Control Federation* **49**(12): 2397-2410.
- SCHOTTE B. and ADRIAENS A. (2006). "Treatments of Corroded Lead Artefacts: An Overview." *Studies in Conservation* **51**(4): 297-304.
- TAYLOR P. and LOPATA V. J. (1984). "Stability and solubility relationships between some solids in the system lead oxide-carbon dioxide-water." *Can. J. Chem.* **62**: 395-402.
- TÉTREAULT J., SIROIS J. and STAMATOPOULOU E. (1998). "Studies of Lead Corrosion in Acetic Acid Environments." *Studies in Conservation* **43**(1): 17-32.
- TROTTER J., CALVERT L. D. (1974). *Structure Reports* **404**, Utrecht
- TURGOOSE S. (1985). "The corrosion of Lead and Tin: Before and After Excavation" *Studies in Conservation and Technology, UK Institute for Conservation Occasional Papers* **3**: 15-26.
- SAHL K. (1974). "Refining of crystalline structure of cerussite,  $\text{PbCO}_3$ ." *Zeitschrift für Kristallographie* **139**(3-5): 215-222.
- SÁNCHEZ-NAVAS A., LÓPEZ-CRUZ O., VELILLA N. and VIDAL I. (2013). "Crystal growth of lead carbonates : Influence of the medium and relationship between structure and habit." *Journal of Crystal Growth* **376**: 1-10.

## Références bibliographiques

- SHAHWAN T., ZUNBUL B. and AKAR D. (2005). "Study of the scavenging behavior and structural changes accompanying the interaction of aqueous  $Pb^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  ions with calcite." *Geochemical Journal* **39**(4): 317-326.
- SHIROTA Y., NIKI K., SHINDO H. (2011). "Stabilities of crystal faces of aragonite-type strontianite ( $SrCO_3$ ) and cerussite ( $PbCO_3$ ) compared by AFM observation of facet formation in acid." *Journal of Crystal Growth* **324**: 190-195.
- SHOESMITH D. W., BAILEY M. G. and TAYLOR P. (1988). "Anodic oxidation of lead in aqueous carbonate solutions. II. Film formation and dissolution in the pH range 9 to 14." *Can. J. Chem.* **66**: 2941-2946.
- VORONOVA A. A. and VAINSHTEIN B. K. (1964). "An electron-diffraction study of the crystal structure of  $PbCO_3PbO(H_2O)_2$ " *Kristallografiya* **9**: 154-158
- WELCOMME E. (2007). "Développement de techniques combinées de microanalyse par rayonnement synchrotron pour l'étude de pigments à base de carbonates de plomb"  
Thèse de Doctorat en Chimie, Paris, Université Pierre & Marie Curie - PARIS 6
- YE Y., SMYTH J. R. and BONI P. (2012). "Crystal structure and thermal expansion of aragonite-group carbonates by single-crystal X-ray diffraction." *American Mineralogist* **97**(4): 707-712.





# Chapitre III ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE

En préambule d'une étude du blanc de plomb dans les œuvres peintes, nous avons cherché à constituer un ensemble de produits de référence, pouvant être utilisés par exemple lors des essais de reproduction des traitements post-synthèse.

Les échantillons sont issus de deux principales voies de synthèse : d'une part précipitation chimique des phases d'intérêt (cérusite **C** et hydrocérusite **HC**) en milieu aqueux avec contrôle du *pH* et d'autre part corrosion du plomb métallique dans une atmosphère contenant du dioxyde de carbone et des vapeurs d'acide acétique. Concernant cette deuxième voie de synthèse, la mise en œuvre au laboratoire, en se rapprochant des conditions anciennes de fabrication du pigment va permettre d'obtenir de nouvelles informations quant aux produits de corrosion formés, et de formuler des hypothèses quant au schéma réactionnel à l'œuvre dans le procédé traditionnel de production du blanc de plomb. Des échantillons prélevés au sein même d'un ancien montage d'élaboration de blanc de plomb, daté du XIX<sup>ème</sup> s. seront examinés de la même manière, les résultats des expériences seront alors confrontés à ces hypothèses afin de les confirmer ou les infirmer.

## III.A Synthèses chimiques des phases constitutives du blanc de plomb

Les deux phases d'intérêt sous forme pure ont été synthétisées à partir d'une réaction de précipitation entre des solutions aqueuses de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck, poudres, 99.95%), en conditions de *pH* contrôlé, en se fondant sur les domaines de *pH* établis par E. Welcomme (Welcomme, 2007). Plus précisément, dans le cas d'**HC** on fait précipiter 0,03 moles (9,94 g) de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et 0,02 moles (2,12 g) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dans le cas de **C** on se place à stoechiométrie égale.

Les réactions de précipitation sont les suivantes :



La pureté des phases obtenues après chaque synthèse a été vérifiée par diffraction des rayons X (DRX), sur un diffractomètre Bragg-Brentano PANalytical Xpert Pro équipé d'une anode de cuivre ( $K_{\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes obtenus sont traités par analyse Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof (Rietveld, 1969 ; Rodriguez-Carvajal, 1993). On pourra se rapporter aux annexes de ce travail pour une description précise de la méthode DRX et du traitement par la méthode de Rietveld.

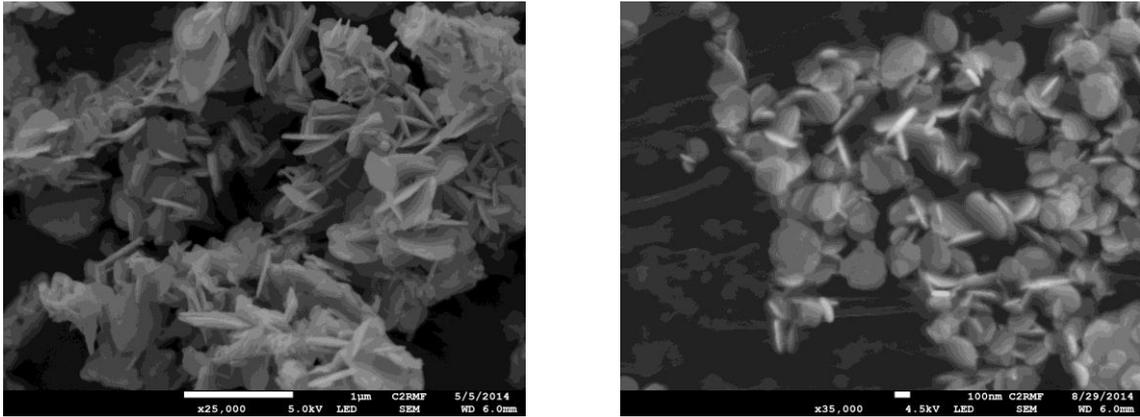
### III.A.1 Hydrocérusite

La phase hydrocérusite ( $\text{HC}_{\text{chem}}$ ) est obtenue en  $p\text{H}$  basique ( $8 < p\text{H} < 10$ ). Le maintien de ces conditions de  $p\text{H}$  est assuré par un ajout progressif d'une solution de NaOH (Merck, granule, 100%). Le  $p\text{H}$  est mesuré de manière continue par indicateur papier  $p\text{H}$ .

Un précipité est immédiatement obtenu. Après une première filtration, il est lavé à l'aide d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 % afin d'éliminer les ions  $\text{Na}^+$  résiduels tout en maintenant un  $p\text{H}$  suffisamment élevé ( $> 8$ ) pour éviter sa transformation en cérusite.

On rince le précipité à l'eau pour éliminer l'ammoniaque, avant de procéder à une nouvelle filtration. Un séchage à l'éthanol peut être appliqué avant d'éventuelles re-filtrations successives, jusqu'à obtenir une poudre humide, séchée à l'étuve à  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'hydrocérusite issue de cette synthèse par voie aqueuse (avec contrôle du  $p\text{H} = 8$ ) en l'absence de mûrissement ( $\text{HC}_{\text{chem}}$ ) présente un faciès caractéristique de plaquettes très fines selon la direction  $c$  (Fig.III.1). On constate que de très faibles variations dans les conditions de synthèse (variation du  $p\text{H}$ ) jouent de façon importante sur la morphologie générale des cristallites. Ainsi, on obtient des particules d' $\text{HC}$  plus « arrondies » (perte du faciès hexagonal) à partir d'une synthèse à  $p\text{H} = 10$ , avec agitation.



*Figure III. 1 : Observation MEB de la phase  $HC_{chem}$ . Synthèse à  $pH = 8$  (a) et  $pH = 10$  avec agitation. Une faible variation des conditions de synthèse (augmentation du  $pH$ ) entraîne une perte du faciès hexagonal.*

Le mûrissement en solution-mère de l'**HC** pendant 90 j ( $HC_{chem}(\text{Mat}90)$ ) ne conduit pas à des cristallites de taille nettement différente. La morphologie lamellaire est conservée mais les particules subsistent à une petite taille ( $< 1 \mu\text{m}$ ).

### III.A.2 Cérusite

La phase cérusite ( $C_{chem}$ ) a été synthétisée avec les mêmes réactifs que pour l'hydrocérusite. Dans ce cas, le  $pH$  doit être inférieur à 8 : il n'est donc pas nécessaire de le maintenir basique par ajout de NaOH.

Immédiatement après la synthèse ( $t = 0$ ), on observe des particules en forme d'aiguilles de section pseudo-hexagonale allongées selon la direction  $c$  (Fig.III.2).

Les particules de cérusite présentent des longueurs relativement homogènes, de l'ordre du  $\mu\text{m}$ , bien qu'on puisse noter la présence de particules plus petites (taille de l'ordre de 100 nm).

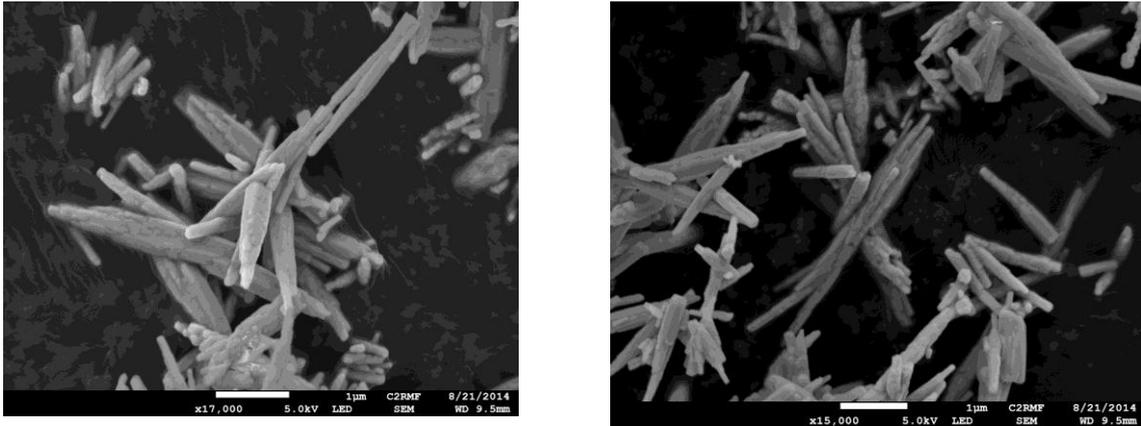


Figure III. 2 : Observation MEB de la phase  $C_{chem}$ . Synthèse à  $pH < 8$ . Les particules sont en forme d'aiguilles de section pseudo-hexagonale.

L'analyse par DRX de la phase obtenue montre un profil asymétrique des raies de diffraction, caractéristique de défauts étendus du le réseau cristallin (Fig. III.3). Ces « Lorentz tails » semblent constituer une signature de la cérusite élaborée par précipitation. Par analogie avec l'aragonite  $CaCO_3$  isotype, on peut supposer qu'il s'agit de macles dans le plan (110) (Suzuki, 2012).

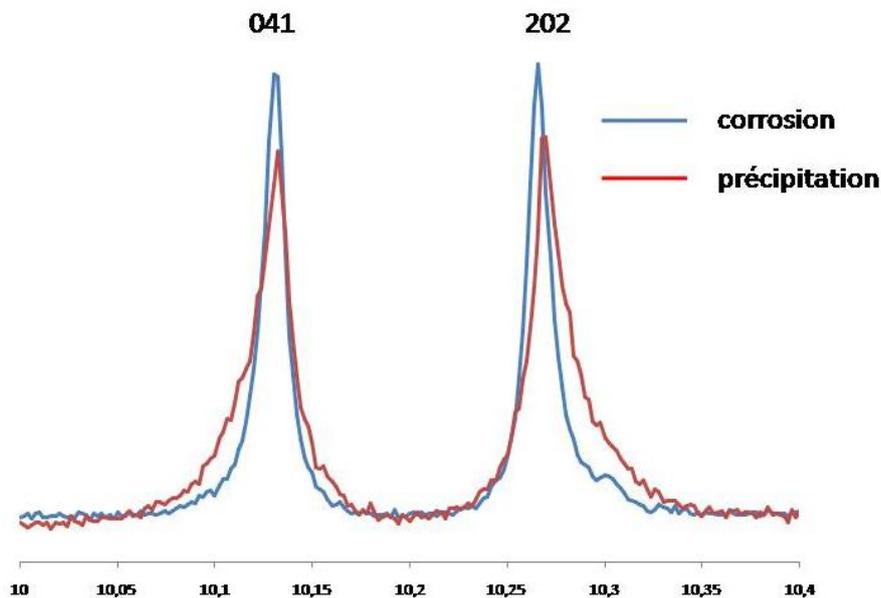
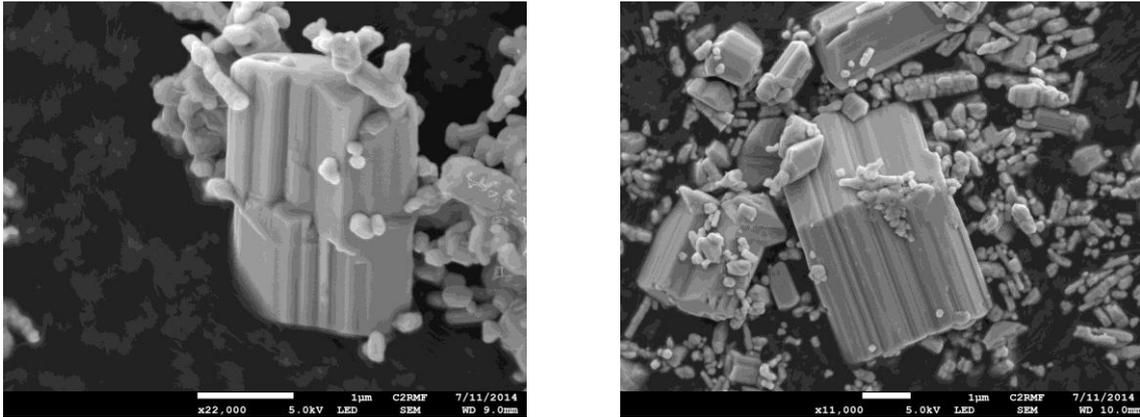


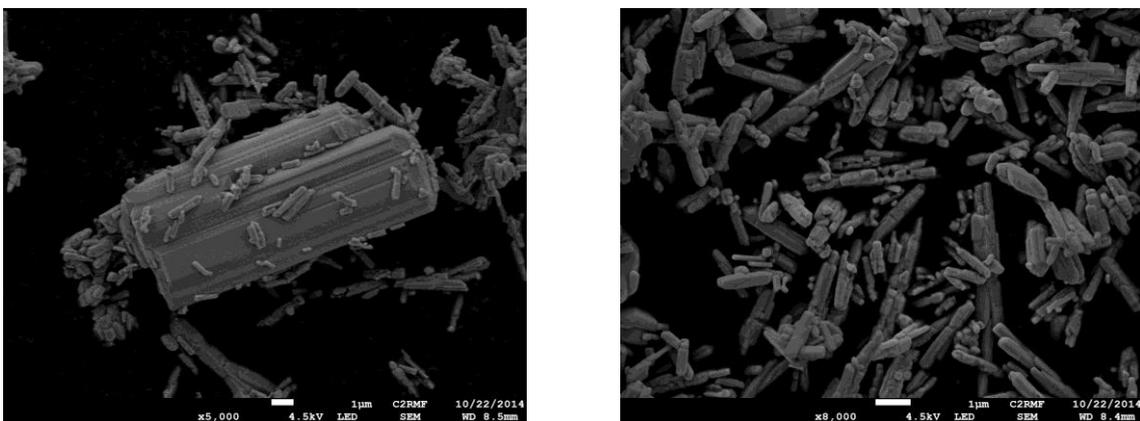
Figure III. 3 : Comparaison des pics 041 et 202 d'échantillons de cérusite obtenus par corrosion (bleu) et par précipitation (rouge) (diffraction synchrotron,  $\lambda = 0,3547 \text{ \AA}$ ). Les pics de la cérusite synthétisée par précipitation présentent des profils asymétriques, indiquant la présence de macles.

Après mûrissement pendant 15 jours en milieu aqueux ( $C_{chem}(Mat15)$ ), on observe une modification de la morphologie des particules (Fig. III.4). La forme en aiguille disparaît pour donner naissance à des objets de formes plus variées. De plus, les tailles de ces objets sont très inhomogènes. On observe ainsi de nombreuses particules de petites tailles ( $\sim$  qq 100 nm) mais également de dimensions beaucoup plus importantes ( $\sim$  qq  $\mu$ m). La dispersion en taille est ici encore très importante.



*Figure III. 4 : Observation MEB de la phase  $C_{chem}(Mat15)$ . Synthèse à  $pH < 8$  puis maturation pendant  $t = 15j$ . Les objets formés sont de formes plus variées, avec une dispersion de taille importante.*

Après mûrissement pendant 90 jours en milieu aqueux ( $C_{chem}(Mat90)$ ), des objets de taille de plus en plus importante sont formés (Fig III.5). La morphologie pseudo-hexagonale est conservée. Bien que des cristallites de petites tailles subsistent, la majorité des baguettes sont de tailles supérieures à 1  $\mu$ m.



*Figure III. 5 : Observation MEB de la phase  $C_{chem}(Mat15)$ . Synthèse à  $pH < 8$  puis maturation pendant  $t = 15j$ . La morphologie pseudo-hexagonale est conservée.*

## III.B Reconstitution des procédés post-synthèse

### III.B.1 Chauffage en milieu aqueux

Le procédé tel qu'il est mentionné dans diverses sources historiques n'apporte aucune précision sur les conditions de température ni sur le temps de chauffe. On a donc choisi ici deux températures (60 °C, 80 °C), et deux temps (3 h, 6 h), qui semblent raisonnables pour reproduire une étape qui ne devait pas durer plus d'une journée.

On a choisi pour matériau de départ les deux phases **HC** et **C**, immédiatement après synthèse ( $\text{HC}_{\text{chem}}$ ,  $\text{C}_{\text{chem}}$ ). Les deux échantillons ont été placés en milieux aqueux, sous agitation avec contrôle de la température par une sonde thermique. Après la chauffe, le pigment a été recueilli, filtré, séché, et la composition vérifiée par DRX et affinement Rietveld (Fig. III.6).

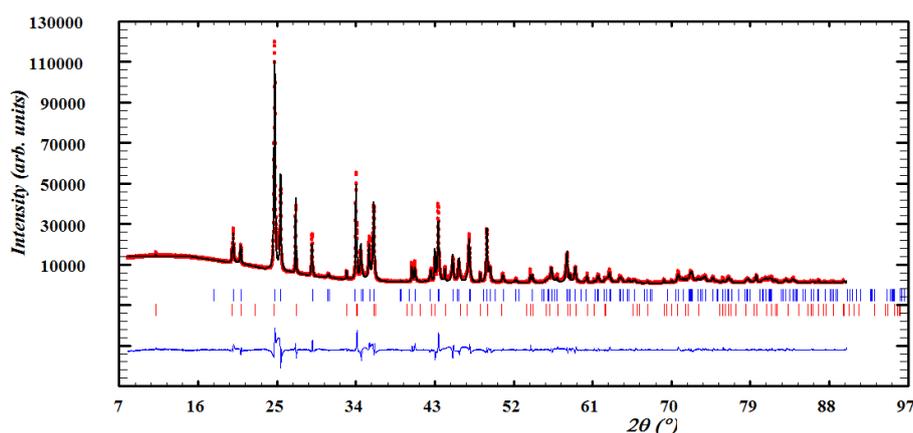


Figure III. 6 : Affinement de Rietveld de l'échantillon  $\text{C}_{\text{chem}}(\text{H}_2\text{O})$  après chauffage ( $T = 60\text{ °C}$ ) et agitation en milieu aqueux pendant  $t = 3\text{ h}$  : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre ces deux valeurs (ligne bleue), positions de Bragg (barres)

On constate que le chauffage de la phase **C** provoque non seulement l'apparition de la phase **HC**, et de plus entraîne une modification radicale de la morphologie des particules (Fig. III.7)

Concernant la composition chimique, en partant de 100% de **C**, à  $T = 60\text{ °C}$ , après  $t = 3\text{ h}$ , on obtient le ratio **HC:C** = 3:97 ( $\pm 2$ ) w% et après  $t = 6\text{ h}$ , **HC:C** = 9:90 ( $\pm 2$ ) w%.

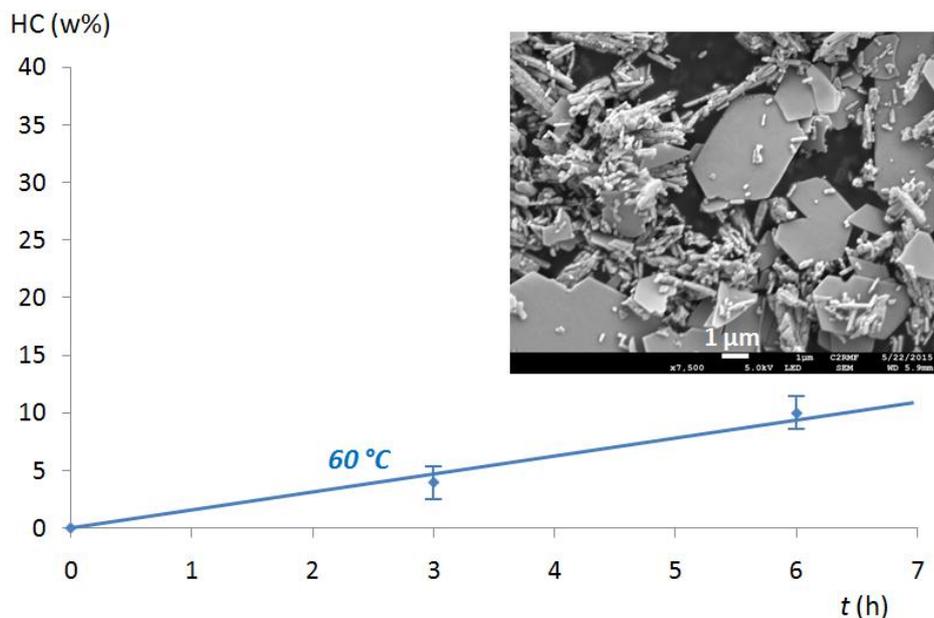


Figure III. 7 : Pourcentages massiques d'HC formée à partir de C chauffée à  $T = 60^{\circ}\text{C}$  en milieu aqueux en fonction du temps. Insert : Observation de plaquettes d'HC nouvellement formées de tailles importantes ( $> 2 \mu\text{m}$ ).

Le mûrissement des cristallites (pour les deux phases) est sensiblement accéléré : on obtient des particules de taille très importante ( $> 4 \mu\text{m}$ ), particulièrement pour l'HC nouvellement formée (Fig. III.8) à partir de C. Néanmoins, les particules de C subsistantes restent de petite taille ( $< 1 \mu\text{m}$ ).

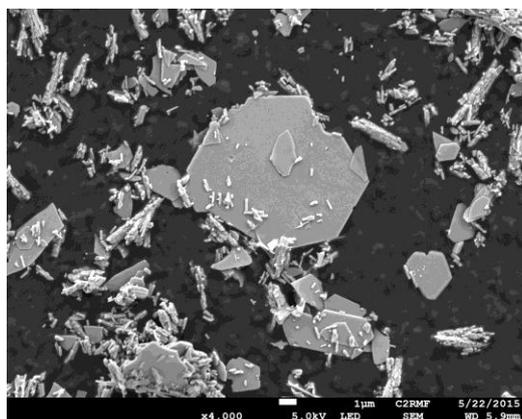


Figure III. 8 : Observation MEB de la phase  $C_{\text{chem}}(\text{H}_2\text{O})$ . L'HC nouvellement formée est constituée de plaquettes de tailles importantes (ici  $> 5 \mu\text{m}$ ).

La réaction en jeu est la suivante :



### Conclusion partielle

Les traitements par chauffage en milieu aqueux entraînent la formation d'hydrocérusite au détriment de la cérusite.

#### III.B.2 Post-traitement en solution acide

Une solution d'acide acétique plus ou moins diluée (de 1 à 5 %) a été utilisée à la place du vinaigre, classiquement employé lors du lavage du blanc de plomb comme de nombreuses mentions dans les sources historiques le rapportent. Ici encore, les deux phases  $C_{\text{chem}}$  et  $HC_{\text{chem}}$  immédiatement après synthèse ont été considérées séparément pour évaluer les effets potentiels d'un traitement en milieu acide sur chacune d'elles. Après le traitement, le pigment est recueilli, filtré, séché, et sa composition ici encore est vérifiée par DRX et affinement Rietveld.

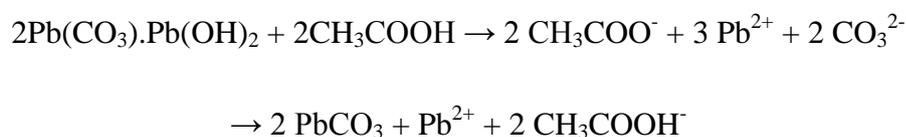
##### *III.B.2.a Lavage en milieu acide*

La première constatation est la haute solubilité des deux carbonates de plomb (particulièrement **HC**), leur dissolution en présence d'une phase aqueuse acide est très rapide : ce procédé de lavage était vraisemblablement mis en œuvre à partir de faibles quantités de vinaigre.

Afin de mieux simuler un procédé ancien, nous avons rapidement mis les deux poudres en suspension dans la solution acide, avant de les disposer encore humides dans un cristalliseur, chauffé à  $T = 30\text{ °C}$  jusqu'à évaporation totale de la phase aqueuse, ce qui tient place d'un séchage au soleil (notons cependant que cette chauffe n'a pas lieu sous exposition UV : l'effet d'un tel rayonnement sera discuté plus tard). La poudre séchée est alors soigneusement rincée à l'eau (ce qui est également préconisé dans les traités, sans doute pour éliminer l'acétate de plomb formé), puis mise à nouveau à sécher afin d'éliminer l'acide acétique en excès.

On constate alors que le lavage au vinaigre n'a aucun autre effet sur **C** qu'une dissolution partielle, tandis qu'il entraîne l'apparition de **C** dans **HC**.

L'hypothèse ici proposée est la suivante : le traitement acide entraîne la dissolution de **HC**, suivie d'une recristallisation de **C**, étant donné qu'on se situe alors dans un domaine de *pH* favorisant la re-précipitation de cette phase. Le schéma réactionnel proposé est le suivant :



L'observation du produit obtenu par MEB révèle des précipités de **C** de taille relativement importante ( $> 2 \mu\text{m}$ ). Il est intéressant de noter qu'ils semblent composés de fines cristallites agglomérées (Fig. III.9), ce qui est en bon accord avec les observations de A. Sanchez-Navas qui avait également observé de tels agglomérats (dipyramides pseudo-hexagonales) à la suite de re-précipitations en solutions (Sanchez-Navas, 2013).

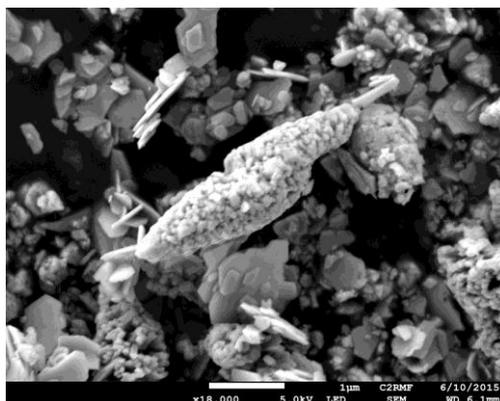


Figure III. 9 : Observation MEB d'un agrégat de cérusite formé après lavage au vinaigre de  $\text{HC}_{chem}$ . L'agrégat possède une forme grossièrement pseudo-hexagonale.

### III.B.2.b Broyage en milieu acide

La solution d'acide acétique décrite dans le paragraphe précédent a également été utilisée afin de reproduire le procédé – très cité dans les traités (Stols-Witlox, 2011) – de broyage du pigment dans du vinaigre.

Les poudres de synthèse précédemment décrites ont été broyées après ajout d'une faible quantité d'acide acétique ( $0,5 \text{ mL}$  à  $8,3.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ; une quantité plus élevée entrainerait une dissolution trop importante du composé) pendant 5 min. La poudre est alors soigneusement rebroyée dans  $0,5 \text{ mL}$  d'eau, afin de s'assurer que toutes les particules de pigment sont bien lavées de tout vinaigre résiduel, ou d'acétate de plomb formé

involontairement. Nous supposons que le vinaigre était utilisé avec parcimonie lors de l'application de ce procédé, afin de limiter au maximum la perte de matière : quelques gouttes de vinaigre suffisent en effet à imprégner plusieurs grammes de pigment.

Ici encore, comme nous pouvions l'anticiper, si la **C** native n'est pas affectée par ce procédé, on constate l'apparition de **C** dans **HC**, selon la même équation que dans le cas du lavage acide. Une analyse Rietveld effectuée au terme de l'application du procédé révèle que 14 ( $\pm 2$ ) w% d'**HC** a été transformée en **C**.

Ici aussi, les cristaux formés sont de petite taille ( $< 1\mu\text{m}$ ) (Fig. III.10.a,b). On constate également que le procédé induit une érosion des cristallites d'**HC** (Fig. III.10.a).

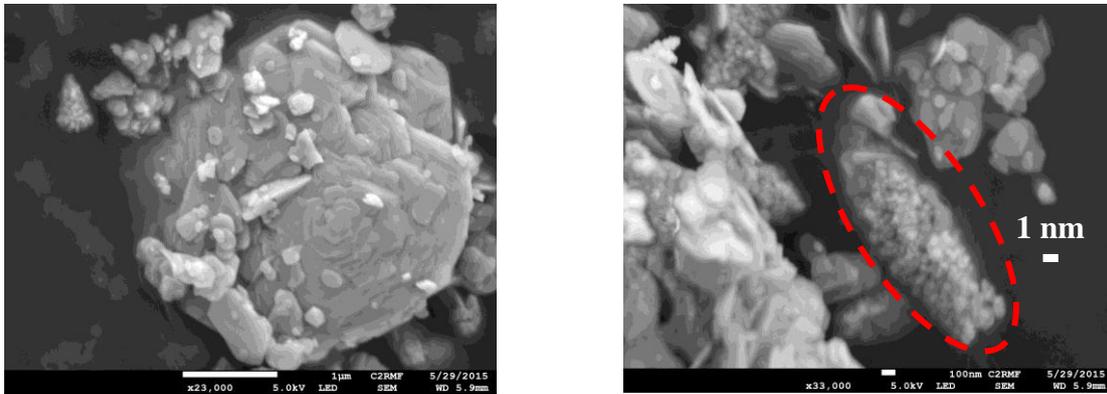


Figure III. 10 : Observation MEB de cristallites de cérusite formées après broyage à l'acide acétique (0.5 mL) de  $\text{HC}_{\text{chem}}$  pendant  $t = 5 \text{ min}$ . (a) : érosion visible d'une plaquette d'**HC** de grandes dimensions ; (b) : agrégat de **C** en cours de formation (pointillés rouges).

### Conclusion partielle

Les traitements acides (lavage, broyage) provoquent la formation de la cérusite dans l'hydrocérusite.

## III.C Corrosion du plomb métallique en atmosphère de dioxyde de carbone et de vapeurs d'acide acétique

### III.C.1 Explication du procédé d'empilement

Comme décrit dans les chapitres précédents de notre travail, le blanc de plomb employé par les peintres depuis le Moyen Âge était obtenu à partir de la corrosion du plomb métallique, dans un environnement de vapeurs d'acide acétique. Afin d'avoir accès aux informations cristallographiques liées à ce procédé historique et d'acquérir une meilleure compréhension des recettes anciennes, une reconstitution en laboratoire du procédé de corrosion a été réalisée, sous deux conditions principalement : en absence ou en présence de dioxyde de carbone. Des feuilles de plomb métallique (Goodfellow, 99,95%) de 2 mm d'épaisseur ont été découpées en coupons, qui ont été placés dans deux milieux de corrosion différents.

#### *III.C.1.a Réaction de corrosion en l'absence de dioxyde de carbone*

Plusieurs auteurs, particulièrement dans l'Antiquité et au Moyen Âge, mentionnent un procédé qui s'effectue après un scellage des pots contenant le plomb métallique et le vinaigre. Comme nous l'avons déjà noté au chapitre précédent de notre travail, une fermeture soignée des pots implique un milieu réactionnel sans dioxyde de carbone et ne disposant que d'une quantité limitée de dioxygène. La question est donc de savoir s'il est possible de former un carbonate à partir de vapeur d'acide acétique et éventuellement de vapeur d'eau.

Nous avons donc choisi de placer les lames de plomb au dessus de l'acide acétique dans un autoclave fermé. L'attaque de l'acide acétique sur le métal a été suivie par DRX directement sur les lames, retirées à intervalles de temps réguliers.

On relève dans un premier temps l'apparition d'**acétate de plomb hydraté** ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), accompagné d'une faible quantité d'hydrocérusite ( $t = 1$  j). Cette présence montre qu'une conversion du groupement acétate en carbonate est possible (Tétreault, 1998 ; Niklasson, 2008). Cependant, le milieu réactionnel s'épuise en dioxygène avec le temps : la carbonatation devient impossible faute d'oxydant et ces traces d'hydrocérusite disparaissent rapidement ( $t = 2, 3$  j). Contrairement aux expériences

effectuées dans d'autres conditions, la couche de corrosion reste d'une faible épaisseur, confirmant l'épuisement de la réaction. Notons que la croissance de l'acétate de plomb semble avoir lieu sous forme de plaquettes orientées parallèlement au substrat car la phase détectée présente une forte texturation en ( $h00$ ).

Pour obtenir une information sur l'évolution à long terme d'un tel système de corrosion, une lame de plomb a été laissée 30 j dans l'enceinte. Le produit de corrosion formé est très majoritairement de l'**acétate de plomb (non hydraté)**. Des traces d'acétate de plomb hydraté subsistent.

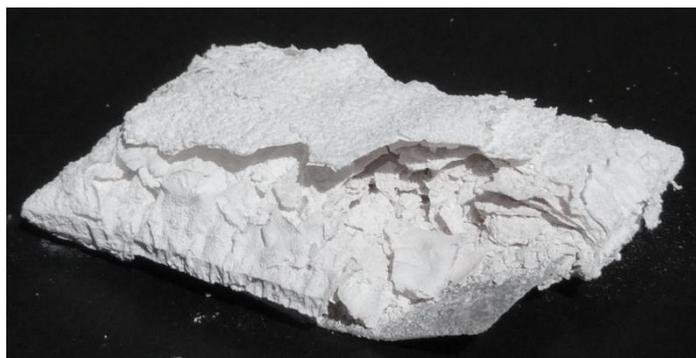
Enfin, la même expérience de corrosion a été tentée à une température  $T = 50\text{ °C}$  (similaire à celle pouvant être atteinte au sein d'un empilement). Dans ce cas, la phase cristalline détectée à la surface est l'**oxyacétate de plomb hydraté** ( $\text{PbO}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Il est important de noter que, dans ces conditions de réaction, les quantités de produits de corrosion récoltées à la surface des lames sont très faibles, bien en deçà d'un apport de matière suffisant pour être recueilli avant un quelconque procédé post-synthèse.

### *III.C.1.b Réaction de corrosion en présence de dioxyde de carbone*

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réaction de corrosion telle qu'elle a lieu dans le procédé le plus fréquemment utilisé lors de la synthèse du blanc de plomb : l'attaque de vapeurs d'acide acétique combinée à la présence de  $\text{CO}_2$ .

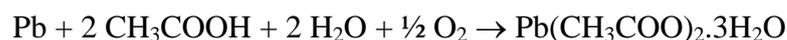
Les coupons de plomb métallique ont été placés dans un bac équipé de fentes de ventilation. Dans ce bac, étaient également placés deux béchers, l'un contenant de l'acide acétique dilué à 8 w%, et l'autre contenant une solution de sucre (5 w%) pré-chauffée à  $50\text{ °C}$  puis mélangée à 10 g de levure. Ce mélange était renouvelé tous les 4 jours, afin d'assurer une production constante de  $\text{CO}_2$ . La pression partielle de  $\text{CO}_2$  dans le réacteur au cours de l'expérience a fait l'objet d'une tentative de mesure par absorption du gaz dans une solution de potasse, mais le retrait volumique était trop faible pour être mesuré ( $< 1\%$ ).



*Figure III. 11 : Lames de plomb après  $t = 96$  h de corrosion. Le produit de corrosion se détache quasi-spontanément de la couche de métal, sous forme d'écailles.*

Nous avons d'abord cherché à obtenir des informations sur les premiers instants de la corrosion, mais également plusieurs jours après l'initiation du mécanisme. Les lames de plomb ont donc été retirées à  $t = 30$  min, 1, 2, 16, 22, 24, 48, 96 h. Bien qu'une mesure précise des proportions des phases solides soit impossible à cause de la texturation des cristallites lamellaires et de l'absorption non réciproque des rayons X due à l'inhomogénéité probable de la couche, un schéma réactionnel apparaît clairement. Les temps mentionnés ne sont qu'indicatifs, car fortement dépendants des paramètres expérimentaux.

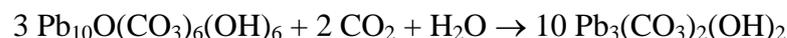
À  $t = 30$  min, un mince film est visible à l'œil nu ; il est constitué de  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , formé vraisemblablement selon la réaction (Tétreault, 1998 ; Niklasson, 2008) :



À  $t = 1$  et 2 h, on détecte principalement de la plumbonacrite, accompagnée de traces d'hydrocérusite. Nous pouvons supposer que la première se forme par transformation de l'acétate précédent par  $\text{CO}_2$ , ce qui expliquerait que la carbonatation reste très limitée en l'absence d'acide acétique :



La formation d'hydrocérusite qui s'en suit ne nécessite qu'un faible apport de gaz carbonique :



Notons que l'acétate de plomb n'est plus présent : il semble peu probable qu'une couche de cette phase subsiste entre le plomb métallique et la plumbonacrite sans être détectée par DRX.

À  $t = 16$  h, la quantité de plumbonacrite relevée décroît au profit de l'hydrocérusite. On constate également une disparition totale des raies de diffraction du plomb métallique, signe d'un épaissement de la couche de corrosion.

À  $t = 22$  h, la teneur en hydrocérusite est de plus en plus importante, et la plumbonacrite n'est plus que très faiblement présente.

À  $t = 24$  h, on observe une grande quantité d'hydrocérusite. La plumbonacrite n'est plus présente que sous forme de traces. La cérusite est détectée pour la première fois, formée vraisemblablement par transformation de l'hydrocérusite :



Une partie de cette hydrocérusite a été grattée des lames de plomb. L'observation MEB révèle des morphologies typiques de plaquettes hexagonales, de taille  $< 1\mu\text{m}$  (Fig. III.12).

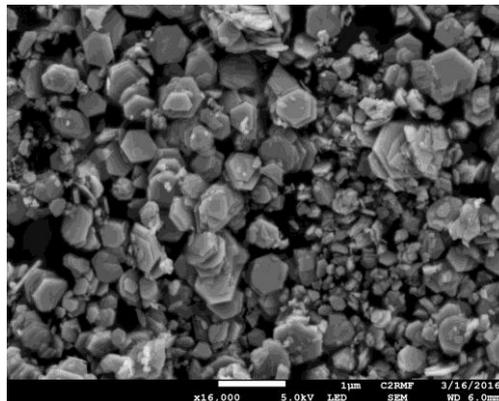


Figure III. 12 : Observation MEB de l'hydrocérusite obtenue par corrosion du plomb métallique. La morphologie hexagonale typique est observée.

À  $t = 48$  h, le taux de cérusite est en augmentation par rapport à celui de l'hydrocérusite. Des traces de plumbonacrite sont encore détectées.

À partir de  $t = 96$  h, on constate que le produit de corrosion formé à la surface de la lame de plomb se détache quasi-spontanément sous forme d'écailles (Fig. III.11). On retrouve bien le fameux « blanc en écailles » mentionné dans de nombreux traités : un grattage léger permet de séparer facilement le pigment du substrat métallique qui ne conserve qu'une mince couche. Nous avons donc analysé par DRX d'une part un éclat de pigment séparé de la lame de plomb, d'autre part la surface de cette lame une fois le pigment ôté, et toujours partiellement corrodée. Pour le produit en écailles, on détecte les deux phases hydrocérusite et cérusite, dans un rapport  $\text{HC:C} > 1$ . Pour la sous-couche, on détecte uniquement de la plumbonacrite.

En complément des analyses DRX, une observation MEB des écailles de blanc de plomb a été réalisée, d'abord sur la face extérieure, puis sur la face intérieure, en contact avec le plomb métallique jusqu'au décrochage des écailles.

Sur la face extérieure, on peut constater que les plaquettes d'hydrocérusite sont quasiment toutes couchées parallèlement au plan de la surface de la lame (Fig. III.13.a). La croissance ayant lieu à l'interface avec le métal, ces cristallites ordonnées sont vraisemblablement les premières formées. Sur la face intérieure, on observe une organisation particulière des cristallites, qui s'élèvent en hélice vers la surface (Fig. III.13.b). Malgré une tendance visible à l'empilement selon les plans (001), l'intercalation de cristallites de taille différente provoque une perte de cohérence du réseau à longue distance. Ce phénomène explique sans doute pourquoi le pigment se détache aisément des plaques sous forme d'écailles.

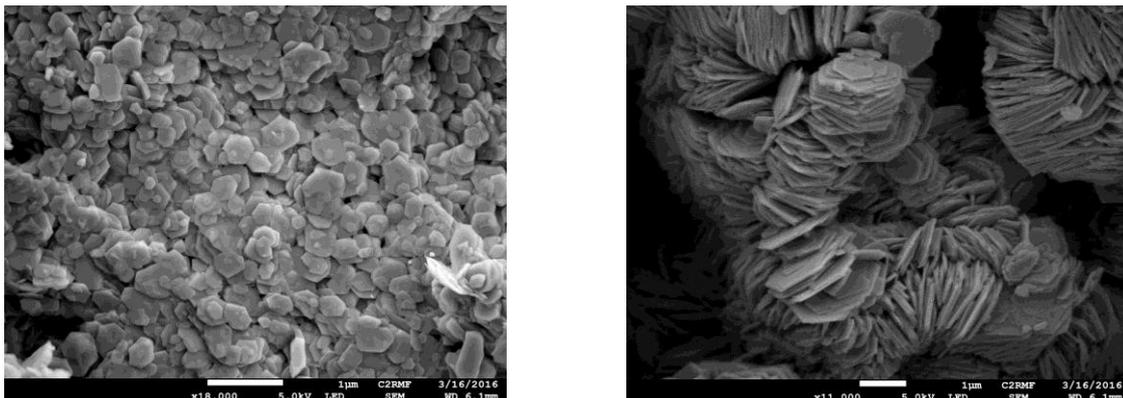


Figure III. 13 : Observation MEB des faces extérieure (a) et intérieure (b) d'une écaille de pigment détachée du substrat en cours de corrosion.

À  $t = 288$  h, la même observation est faite : le produit de corrosion blanc se détachant facilement des lamelles est composé d'un mélange **HC/C** avec **HC > C**, tandis qu'à la surface du plomb métallique débarrassé du produit blanc la plumbonacrite subsiste toujours.

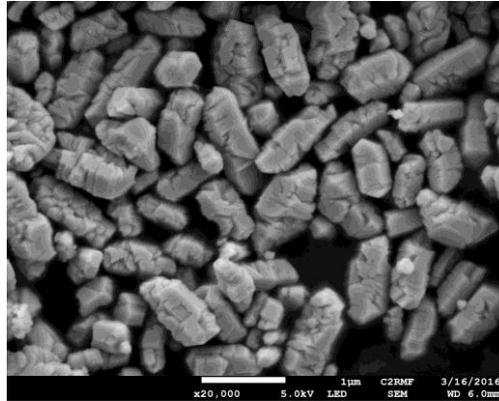
La coexistence sur des périodes relativement longues de trois formes carbonatées dans un système poreux ne présentant pas d'obstacle à la diffusion des gaz suggère qu'une forme d'équilibre local s'établit, bien que la règle de variance s'y oppose a priori. Les transformations successives étant principalement régies par le flux de  $\text{CO}_2$ , on peut supposer que la réaction **PN**  $\rightarrow$  **HC** s'effectue plus facilement que la réaction **HC**  $\rightarrow$  **C**, plus coûteuse en  $\text{CO}_2$  (1/3 de molécule par atome de Pb pour la seconde contre 1/15 pour la première).

Dans le but de mettre en évidence un possible équilibre s'établissant au niveau du substrat, nous avons choisi de recueillir le produit de corrosion à la surface des lames, et de le laisser dans le milieu réactionnel en l'absence de plomb métallique (l'action des vapeurs d'acide acétique et de  $\text{CO}_2$  perdure), pendant  $t = 144$  h, 216 h.

À  $t = 144$  h, la poudre n'est composée que d'hydrocérusite et de cérusite. Un affinement de Rietveld a permis une quantification précise des teneurs en **HC** et **C**. On trouve une composition **HC:C** = 61:39 ( $\pm 2$ ) w%.

À  $t = 216$  h, on détecte 100 % de cérusite. Cette observation confirme l'existence d'un équilibre entre les carbonates de plomb au niveau du substrat : la transformation **HC**  $\rightarrow$  **C** sous flux de  $\text{CO}_2$  est stimulée lorsque l'hydrocérusite est séparée de la lame de plomb et que

le gaz n'est plus consommé par la formation de la plumbonacrite et de l'hydrocérusite. L'observation MEB de la cérusite obtenue révèle des cristallites en forme de prismes pseudo-hexagonaux, allongés selon la direction  $c$  et d'une longueur de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$  (Fig. III.14).



*Figure III. 14 : Observation MEB de la cérusite formée à  $t = 216\ \text{h}$  de corrosion. Les cristallites possèdent une forme de prismes pseudo-hexagonaux.*

Il est intéressant de noter que les pics de diffraction de cette forme de cérusite sont quasi symétriques (absence de « Lorentz tails »), à l'inverse de ceux de la phase obtenue par précipitation (Fig. III.3), témoignant d'une absence ou quasi-absence des macles ou fautes d'empilement. À l'évidence, la croissance plus lente de la cérusite favorise ici sa cristallinité.

Pour résumer ces observations, on peut proposer le diagramme suivant (Fig. III.15), représentant la formation des différentes phases cristallines à la surface du plomb métallique :

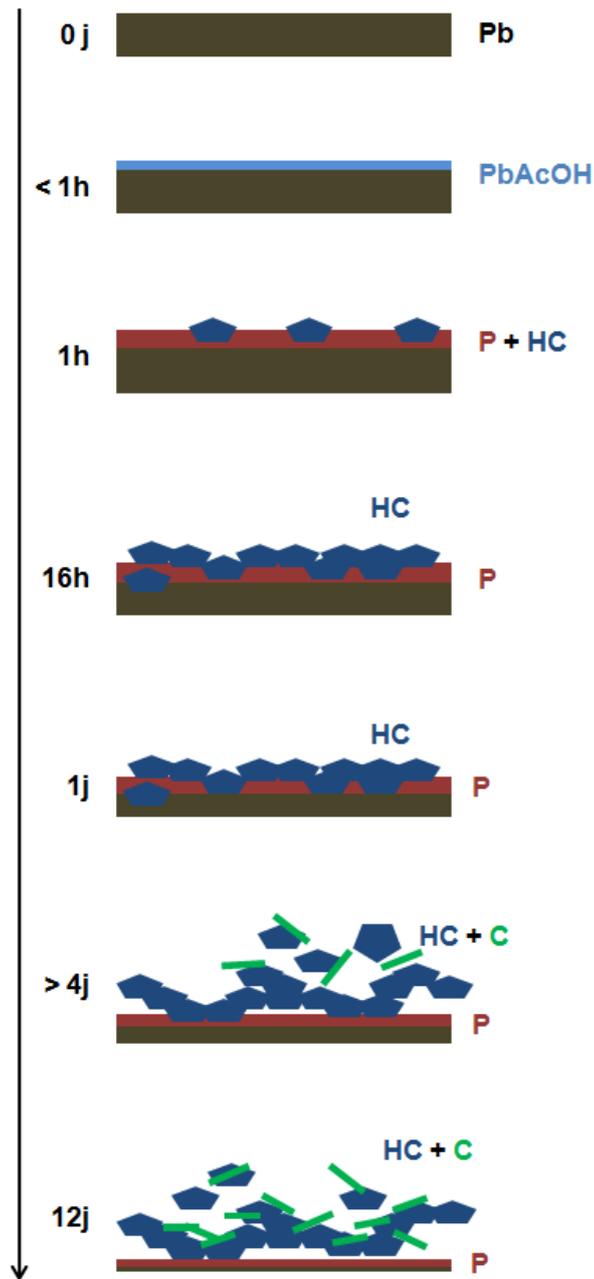


Figure III. 15 : Formation des différentes phases cristallines à la surface du plomb métallique au cours du temps. **P** = Plumbonacrite, **HC** = hydrocérusite, **C** = cérusite, **PbAcOH** = Acétate de plomb. À  $t < 1h$ , apparition d'une couche de **PbAcOH** à la surface du plomb métallique. À  $t = 1h$ , développement d'une couche de **P**, apparition d'**HC**. Entre  $t = 1h$  et  $t = 1j$ , la corrosion du plomb métallique se poursuit avec un développement continu de **P** qui se transforme elle-même en **HC**. À  $t > 4j$ , jusqu'à  $12j$ , **HC** se détache spontanément de **P**, apparition de **C**.

On peut alors proposer un schéma réactionnel global (Fig. III.16) :

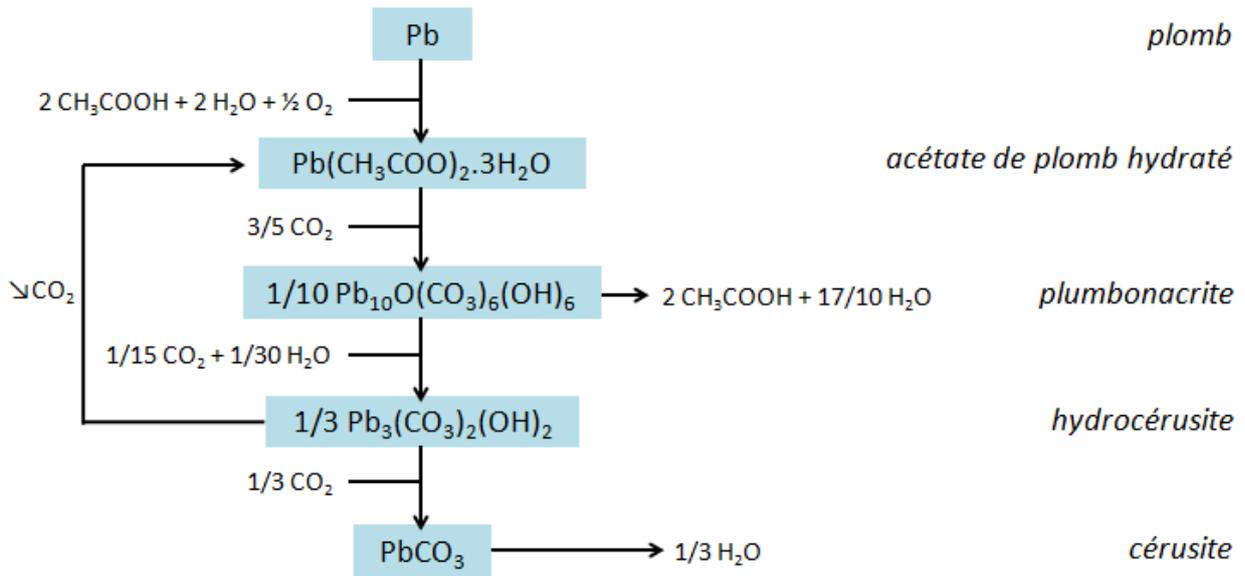


Figure III. 16 : Schéma réactionnel de formation des blancs de plomb par corrosion en présence d'acide acétique et de gaz carbonique (les équations successives ont été normalisées à 1 Pb afin de faciliter le bilan des réactifs et des produits).

Ce schéma réactionnel global montre que :

- l'acide acétique ne joue qu'un rôle de catalyseur
- la présence d'un oxydant, en l'occurrence  $\text{O}_2$ , est indispensable
- la vapeur d'eau est également indispensable à la réaction

Trois formes gazeuses doivent donc être en présence pour que les phases constitutives du blanc de plomb soient formées :  $\text{O}_2$ ,  $\text{AcOH}$  et  $\text{CO}_2$ . Si cette condition est respectée, il est important de noter que la corrosion se produit de manière continue au niveau du plomb métallique : la diffusion des gaz permet un transfert de matière depuis le métal en profondeur, jusqu'aux couches de corrosion en surface.

Il est également intéressant de faire une remarque quant à l'épitaxie quasiparfaite qui pourrait exister entre les phases hydrocérusite (trigonale) et plumbonacrite (hexagonale), lorsqu'une couche de la première se développe au contact de la seconde. En effet, les paramètres de maille dans le plan (001) sont dans un rapport  $a_{\text{PN}} / a_{\text{HC}} = 1,73 \approx \sqrt{3}$ , soit  $a_{\text{PN}} \approx$

$\|2a_{\text{HC}} + b_{\text{HC}}\|$ . De même, les volumes par atome de plomb des deux phases sont très proches ( $63 \text{ \AA}^3$  pour **HC**,  $59 \text{ \AA}^3$  pour **PN**). Malgré ces coïncidences remarquables, il apparaît que la couche d'hydrocérusite ne se développe pas en épitaxie sur celle de la plumbonacrite, comme le montre la faible adhérence entre les deux phases. Les recettes anciennes témoignent également de la facilité avec laquelle les écailles se détachent, c'est-à-dire que l'hydrocérusite se détache de la plumbonacrite, tandis que cette dernière demeure très solidement attachée au plomb métallique. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la croissance désordonnée de l'hydrocérusite, observée précédemment.

À ce stade de notre étude, il est intéressant de souligner le parallèle pouvant être établi entre les deux voies de synthèses considérées : en milieu aqueux à  $p\text{H}$  contrôlé et par corrosion. Au cours de la synthèse en milieu aqueux, plus le  $p\text{H}$  est acide, plus on tend vers la phase cérusite, comme indiqué en détail au cours du chapitre II. Au cours de la corrosion, le système débute à partir d'une forme très basique (le plomb est un cation de taille importante, à faible charge, son oxyde est donc alcalin). L'apport graduel de  $\text{CO}_2$  va alors faire progressivement évoluer la couche de corrosion vers des formes acides fortement carbonatées.

### **Conclusion partielle**

On peut proposer un déroulement de la corrosion du plomb métallique dans une atmosphère de vapeur d'acide acétique combinée à la présence de  $\text{CO}_2$  : après la brève apparition d'une fine couche d'acétate de plomb, une couche de plumbonacrite se forme. L'hydrocérusite se forme presque simultanément par-dessus cette couche : sa teneur augmente au fil du temps. Finalement, la cérusite apparaît à partir du moment où le produit de corrosion se détache du plomb métallique, permettant au gaz carbonique de ne plus être consommé par la formation de **PN** ou **HC** à partir du métal.

### III.C.1.c *Épuisement de la source de CO<sub>2</sub>*

Pour compléter ces résultats, nous avons souhaité tester le cas de figure dans lequel la source de CO<sub>2</sub> s'épuise. Dans ce cas, seul l'acide acétique continue à agir sur le système en cours de corrosion.

Nous sommes partis d'une lamelle de plomb métallique corrodée, comprenant les deux phases **HC** et **C**. On constate alors que si la phase **C** n'est pas affectée par les vapeurs d'acide acétique (stable en milieu acide), l'**HC** est attaquée : on détecte alors la formation d'acétate de plomb hydraté.

En d'autres termes, dans le cas d'une synthèse par corrosion mal contrôlée, dans laquelle la source de dioxyde de carbone se tarit, le pigment formé est composé en majorité de cérusite et d'acétate de plomb. Cette dernière phase étant particulièrement soluble dans l'eau, un lavage aqueux, procédé post-synthèse quasi-systématique dans le passé, suffit à en débarrasser le pigment produit, qui demeure donc seulement riche en **C**.

Notons que dans le cas où un lavage à l'eau ne serait pas réalisé, le pigment obtenu contiendrait donc de l'acétate de plomb, particulièrement susceptible de réagir lors de son mélange avec un liant organique. La formation de savons de plomb est alors fortement favorisée. Cette connexion entre absence de lavage à l'eau et apparition de savons est particulièrement intéressante et constitue une perspective d'étude intéressante, étant donné que ce phénomène est souvent associé à une dégradation des couches picturales, et touche de nombreuses œuvres peintes.

### III.C.1.d *Analyse d'échantillons historiques*

Nous avons pu confronter les résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons modèles à des mesures réalisées sur des échantillons historiques particulièrement intéressants, car prélevés à différentes étapes d'un procédé d'empilement ancien. Ces derniers proviennent du fonds exceptionnel d'échantillons du *National Museum of Scotland* (NMS). Il s'agit d'un ensemble d'échantillons de démonstration, utilisé en 1867 pour illustrer la fabrication du blanc de plomb. Cet ensemble est labellisé dans les collections du NMS : *Collection of specimens illustrating lead white manufacture*.

Au cours de notre étude, nous avons eu accès à deux couples d'échantillons dont les dénominations d'époque se traduisent comme suit :

Couple 1 :

- Échantillon C1.1 : « un fragment de plomb partiellement converti en blanc de plomb »
- Échantillon C1.2 : « un fragment de plomb partiellement converti en blanc de plomb »

On peut noter pour le deuxième échantillon que la couche blanche de produit de corrosion est plus importante que pour le premier.

Couple 2 :

- Échantillon C2.1 : « une étoile (?) de plomb partiellement convertie en blanc de plomb »
- Échantillon C2.2 : « un échantillon de blanc de plomb tel que récupéré dans le pot en terre cuite »

L'étude de ces échantillons permet d'obtenir des informations sur l'évolution de la corrosion au sein même de l'empilement, à deux étapes différentes de l'avancement de la synthèse. Dans la première paire d'échantillons, nous sommes en présence d'un fragment de plomb métallique partiellement couvert du produit de corrosion, à deux stades de la réaction. Dans la deuxième paire, nous pouvons une nouvelle fois examiner un fragment de plomb métallique en cours de corrosion, mais également le produit final obtenu, c'est-à-dire le pigment blanc de plomb une fois qu'il est tombé des plaques.

La détermination directe de la nature des phases minérales a été réalisée en utilisant un micro-diffractomètre prototype, conçu et développé au C2RMF (Duran, 2010). Une fois les diffractogrammes enregistrés, l'identification des phases est réalisée à l'aide de la base de données du logiciel EVA (Socabim, version 11.0.0.3).

Pour la première paire d'échantillons, les résultats suivants ont été obtenus : on détecte sur le morceau de plomb métallique partiellement corrodé les phases hydrocérusite et plumbonacrite (Fig. III.17).

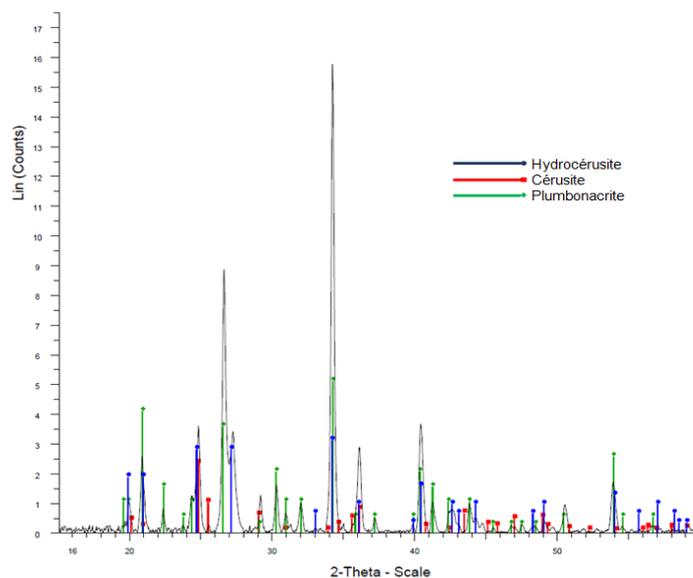


Figure III. 17 : Diffractogramme obtenu sur l'échantillon de plomb métallique partiellement corrodé C1.1, présentant l'identification des phases diffractantes plumbonacrite et hydrocérusite. Les positions des pics de la cérusite sont indiqués, mais cette phase n'est pas détectée.

Sur le deuxième fragment de plomb, pour lequel la corrosion est plus avancée, on détecte les phases hydrocérusite et cérusite (Fig. III.18).

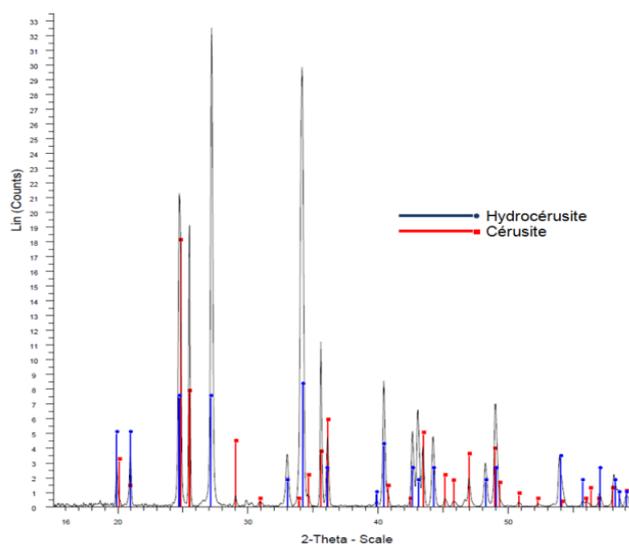


Figure III. 18 : Diffractogramme obtenu sur l'échantillon de plomb métallique corrodé C1.2, présentant l'identification des phases diffractantes hydrocérusite et cérusite.

Pour la deuxième paire d'échantillons : on détecte à nouveau sur le fragment de plomb partiellement corrodé les phases plumbonacrite et hydrocérusite, tandis que le produit final obtenu après corrosion (c'est-à-dire le pigment à proprement parler) est composé uniquement d'hydrocérusite et de cérusite.

L'analyse d'échantillons historiques confirme le schéma réactionnel proposé plus haut : la plumbonacrite semble apparaître dès les premiers instants de la corrosion, sous forme d'une couche très solidement fixée au plomb métallique. Au cours de l'évolution de la corrosion, on voit apparaître les deux phases constitutives du blanc de plomb, hydrocérusite puis cérusite, au détriment de la plumbonacrite. Le produit final, qui se détache facilement du plomb métallique est composé uniquement de cérusite et d'hydrocérusite.

#### *III.C.1.e Blanc de plomb commercial issu du procédé d'empilement*

En complément de ces essais de synthèse, un blanc de plomb moderne obtenu par une reconstitution du procédé d'empilement a été acquis auprès de l'entreprise *Natural Pigments* (Willits, CA 95490, USA). La corrosion a eu lieu à partir de feuilles de plomb métallique 99,99 % de 1,6 mm d'épaisseur, placées dans des jarres contenant un vinaigre à 5 % de teneur en acide acétique (Fig. III.19). La source de CO<sub>2</sub> était constituée de fumier de cheval. Le temps de corrosion était de 4 mois. Le blanc de plomb obtenu a été lavé longuement à l'eau, puis broyé à sec à l'aide d'un broyeur à billes. Le pigment a ensuite été séché à  $T = 70$  °C pendant une nuit. Dans la suite de notre travail, ce pigment sera désigné par l'appellation HC/C<sub>stack</sub>.



Figure III. 19: Étapes de la fabrication du blanc de plomb commercial issu d'un procédé d'empilement (a) : rouleaux de plomb métallique, (b) : strate de jarres contenant les rouleaux et prêtes à être recouvertes de fumier, (c) : rouleaux corrodés lors de l'ouverture des jarres après 4 mois de corrosion, (d) : pigment obtenu (on constate que le produit s'est détaché sous forme d'écaillés). © Natural Pigments

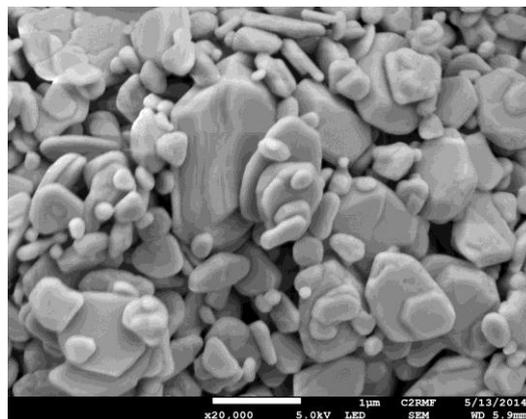


Figure III. 20 : Observation MEB du pigment blanc de plomb commercial issu d'un procédé d'empilement.

Sa composition a été déterminée par DRX et affinement Rietveld. On obtient le ratio  $\text{HC:C} = 93,53 : 6,47 (\pm 0.16)$  (w%) (Fig. III. 21).

Ce blanc de plomb se présente sous la forme de particules de taille variable, entre 100 nm pour les plus petits objets et plusieurs  $\mu\text{m}$  pour les plus gros. Les particules d'hydrocérusite observées présentent la morphologie habituelle de plaquettes, néanmoins relativement épaisses selon la direction  $c$ , et dont les arrêtes et les sommets sont fortement émoussés (probablement en raison du long broyage effectué ou du lavage à l'eau) (Fig. III.20).

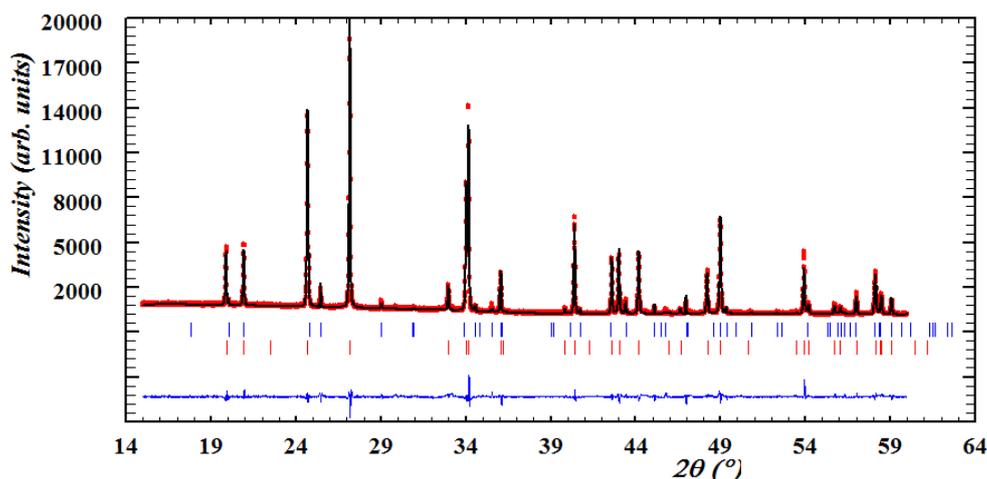


Figure III. 21 : Affinement Rietveld de l'échantillon  $HC_{stack}$  : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre ces deux valeurs (ligne bleue), positions de Bragg (barres).

### III.C.1.f Blanc de plomb issu d'une reconstitution artisanale du procédé d'empilement

Un échantillon de pigment directement issu d'une reconstitution d'un procédé de corrosion traditionnel du blanc de plomb nous a été fourni par A. Wallert, conservateur au *Rijksmuseum* d'Amsterdam.

Il est aisé de constater que le pigment obtenu correspond bien à un produit extrêmement brut, n'ayant pas même subi une simple opération de lavage à l'eau : il contient en effet un grand nombre d'impuretés visibles à l'œil nu sous forme de grains sombres. En plus des poussières, nous avons constaté la présence de nombreuses particules de plomb métallique non corrodé.

L'analyse DRX de ce produit révèle, en plus des phases constitutives du blanc de plomb, la présence de plumbonacrite.

Au vu des résultats précédemment obtenus lors de la reconstitution de la synthèse, on peut alors avancer une explication : si la synthèse du blanc de plomb n'est pas menée à son terme (temps de réaction trop court par exemple), et que des copeaux de plomb non corrodé subsistent dans la poudre grattée des plaques, il est probable que la plumbonacrite, présente de façon constante et fermement attachée au métal, se retrouve dans le pigment, en addition des deux phases majeures du blanc de plomb. Une hypothèse est alors que l'emploi de traitements post-synthèse, utilisés afin de se débarrasser des nombreuses impuretés en présence, entraîne la disparition de la plumbonacrite. Notons que certaines sources historiques mentionnent l'existence d'un blanc de plomb (*blanc d'ardoise*) vendu sans avoir été débarrassé de ces particules de plomb métallique (Leuchs, 1829).

Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons réalisé plusieurs tamisages du pigment contenant de la plumbonacrite et du plomb métallique dans l'eau. Cette étape permet facilement d'isoler les impuretés et les fragments de plomb. Après ce procédé, l'analyse DRX indique la présence des seules phases cérusite et hydrocérusite.

Notons également que parmi les carbonates de plomb considérés, la plumbonacrite est la plus sensible à l'attaque acide. Nous pouvons alors supposer qu'un traitement au vinaigre, utilisé pour se débarrasser de l'ensemble des particules indésirables fortement solubles en milieu acide, soit responsable de l'absence de plumbonacrite au sein du pigment obtenu.

On peut donc d'ores et déjà proposer une hypothèse quant à la présence de plumbonacrite dans certains échantillons prélevés sur des peintures du siècle d'or hollandais, notamment de Rembrandt, relevée dans des travaux antérieurs (HART Report, 2005) : un pigment contenant des particules de plomb non corrodé (donc couvertes d'une couche de plumbonacrite), s'il n'est pas soigneusement lavé afin de séparer ces impuretés, ou s'il n'a pas subi de traitement acide, pourrait contenir cette phase. Cependant, il semble peu probable qu'un simple lavage à l'eau qui aurait permis de filtrer les grosses particules métalliques sombres – et donc particulièrement visibles dans le pigment blanc – n'ait pas été utilisé par les artisans ou les peintres du passé en présence d'un pigment impropre : cette hypothèse demeure fragile.

Remarquons alors que plusieurs travaux récents ont rapporté la présence de plumbonacrite dans des produits de dégradation situés dans des couches picturales (peintures

ou systèmes modèles). Cette phase a ainsi été détectée sous forme d'un produit de dégradation, suite à une réaction de photoréduction du minium  $Pb_3O_4$  présent dans des peintures de van Gogh (van Meert, 2015), ou après un vieillissement de 10 ans d'un système [blanc de plomb + jaune d'œuf] (Salvado, 2009). Plus récemment, un travail mené par analyse  $\mu$ -DRX par rayonnement Synchrotron a permis de détecter la plumbonacrite dans une protrusion apparue après quelques mois sur une couche de peinture à l'huile de litharge (Cotte, 2016). On peut alors supposer que la plumbonacrite parfois détectée dans une peinture ne correspond pas à une phase minérale liée à la synthèse du blanc de plomb mais à l'évolution d'autres phases à base de plomb contenues dans une couche picturale. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que, comme nous l'avons mentionné précédemment, la plumbonacrite est la première phase obtenue dans l'ordre de carbonatation/acidification de l'oxyde de plomb.

### III.C.2 Récapitulatif des échantillons utilisés dans la suite de l'étude

Le travail de synthèse effectué au cours de notre étude, combiné avec l'acquisition de produits d'intérêt, en raison de leur mode de synthèse ou de leur provenance historique, nous a permis d'établir une base d'échantillons qui seront à nouveau utilisés dans la suite de notre travail, particulièrement lors de l'étude des propriétés optiques du pigment blanc de plomb. Le tableau III.1 donne un récapitulatif de ces produits, et leur confère à chacun une appellation claire.

Échantillon	HC/C (% m)	Voie de synthèse	Traitement post-synthèse
C <sub>chem</sub>	0/100	Précipitation, pH contrôlé (P)	-
C <sub>chem</sub> (Mat90)	0/100	P	Maturation en milieu aqueux pendant $t = 90$ j
HC <sub>chem</sub>	100/0	P	-
HC <sub>chem</sub> (Mat90)	100/0	P	Maturation en milieu aqueux pendant $t = 90$ j
C <sub>corr</sub>	0/100	Corrosion du plomb métallique (C)	-
HC <sub>corr</sub>	100/0	C	-
HC <sub>90</sub> /C <sub>10</sub> <sub>stack</sub>	93/7	C	Broyage dans l'eau
HC <sub>chem</sub> (AcOH)	86/14	P	Lavage dans acide acétique pendant $t = 5$ min
C <sub>chem</sub> (AcOH)	0/100	P	Lavage dans acide acétique pendant $t = 5$ min
HC <sub>chem</sub> (H <sub>2</sub> O)	100/0	P	Chauffage dans H <sub>2</sub> O à $T = 80$ °C pendant $t = 3$ h
C <sub>chem</sub> (H <sub>2</sub> O)	25/75	P	Chauffage dans H <sub>2</sub> O à $T = 80$ °C pendant $t = 3$ h
HC <sub>30</sub> /C <sub>70</sub> <sub>hist</sub>	30/70	?	?
HC <sub>65</sub> /C <sub>35</sub> <sub>hist</sub>	65/35	C ?	?

Tableau III. 1 : Échantillons décrits au cours de ce chapitre et utilisés dans la suite de notre étude.

### III.D Stabilité des phases en mélange avec le liant organique

Une des préoccupations qui a motivé l'étude par DRX des échantillons historiques contenant du blanc de plomb était la stabilité des phases d'intérêt, une fois mélangées avec le liant organique. L'objectif était de vérifier qu'aucune transformation des carbonates n'ait eu lieu après un vieillissement de la peinture : on peut par exemple imaginer qu'une conservation sous certaines conditions puisse entraîner une variation de  $pH$  au sein même de la couche picturale, déplaçant ainsi le rapport **HC:C**.

En effet, des études ont mis en évidence après un long vieillissement l'apparition de carbonates de plomb lors de l'évolution d'un système [pigment + liant organique contenant de la litharge PbO] (Mazzeo, 2008). De même, une étude récente menée par IRTF Synchrotron a révélé que la litharge PbO, fréquemment utilisée comme siccatif dans les huiles de peinture pouvait subir des transformations menant à la formation de carbonates de plomb : des

particules de litharge ont été déposées sur des gouttelettes d'huile de noix, et l'évolution du système suivie par l'étude de cartographies IRTF. Après un mois, un pic correspondant aux carbonates est apparu (Cotte, 2016). La quantité de carbonates formée n'a pas été mesurée.

Dans le cadre de notre étude, nous avons également mis en œuvre un vieillissement de systèmes [pigment + liant organique]. Des mélanges phase cristalline / liant organique ont été réalisés, dans des proportions correspondantes à celles d'une peinture classique (20:1 w%). Ces mélanges étaient préparés dans les conditions traditionnelles de travail utilisées par les peintres avant l'avènement des peintures à l'huile vendues déjà préparées : ajouts successifs du liant organique accompagnés de broyages répétés à l'aide d'un mortier. Trois types de liants ont été considérés :

- Huile de lin cuite pure, sans ajout de siccatif
- Huile de lin cuite avec ajout de siccatif PbO
- Colle animale

Nous avons considéré trois pigments en mélange avec chacun de ces liants : les phases pures cérusite et hydrocérusite, et un mélange 50:50 (w%) des deux phases. Les mélanges obtenus ont été étalés sur des lames de verre, en contrôlant l'épaisseur de la couche à l'aide d'un étaleur. Les épaisseurs 15, 30, 45 et 60  $\mu\text{m}$  ont été testées.

Les échantillons ont été placés dans une enceinte de vieillissement (Memmert, HCP 108), en utilisant le cycle suivant, pendant 4 semaines, avec retrait d'un échantillon pour chaque phase chaque semaine :

- $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RH = 30 % pendant  $t = 12\text{ h}$ , suivi de :
- $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RH = 80 % pendant  $t = 12\text{ h}$

Après retrait, chaque échantillon était analysé par DRX Bragg-Brentano, à l'aide d'un porte-échantillon spécialement adapté.

Les résultats obtenus n'ont indiqué aucune évolution des phases cristallines, quel que soit le temps de vieillissement considéré. Il semble donc que dans les conditions de simulation choisies pour cette expérience, aucune variation de pH de la couche de peinture (du moins

suffisamment importante pour entraîner l'apparition de **C** dans **HC** ou vice-versa) n'ait eu lieu. Il est évident que les paramètres de vieillissement testés ne constituent qu'un seul type de conditions climatiques, et que la nature même du vieillissement simulé en enceinte est sujette à caution. Cependant, nous avons volontairement choisi des conditions « extrêmes » de température et d'humidité : nous partons donc du postulat qu'une transformation **C** ↔ **HC** n'a pas lieu au sein d'une couche de peinture conservée dans des conditions climatiques « normales ».

On peut noter que nous nous sommes fondés sur un liant de type huile de lin et non huile de noix, ce qui était le cas dans les travaux cités plus haut. De plus, il est possible que si une apparition de l'un ou de l'autre carbonate ait eu lieu dans le cadre de notre expérience, la teneur formée ait été inférieure aux limites de détection de la DRX de laboratoire utilisée, soit moins de 0,5 %. Dans tout les cas, ces tests appellent à de nouvelles expériences : il serait intéressant de faire varier d'une part les réactifs (particulièrement le liant), d'autre part les conditions du vieillissement.

Notons que cette étude ne porte pas sur les phénomènes de dégradation des couches picturales à base de blanc de plomb. Ces dégradations, menant à la formation des savons de plomb « nocifs », constituent un sujet d'étude important de la science des matériaux appliquée au patrimoine. De nombreuses études portant sur ces altérations ont été réalisées lors des dernières années (Kotulanova, 2009 ; Cotte, 2007 ; Hermans, 2016 ; Keune, 2016). Si l'on considère l'apparition de carbonates de plomb au sein des couches, en raison de la présence de litharge décrite par M. Cotte, une question intéressante est l'évolution à long terme de ces phases carbonates nouvellement formées : est-il possible qu'une couche entière de peinture garde un aspect intact, alors qu'une cristallisation est en cours, ou ces savons de plombs évoluent-ils systématiquement en protusions ? Quoi qu'il en soit, dans le cadre de notre travail, nous avons systématiquement travaillé sur des couches de peintures « saines », c'est-à-dire ne présentant pas de dégradation visible (par exemple protusions), par examen macroscopique ou microscopique (imagerie MEB).

## CONCLUSION

---

Nous avons décrit au cours de ce chapitre les matériaux de synthèse utilisés au cours de notre étude. En effet, il est essentiel de travailler sur les phases cérusite et hydrocérusite pures, afin de définir précisément leurs propriétés. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les morphologies de ces phases peuvent varier : nous avons donc effectué des mûrissements afin d'obtenir différentes morphologies de cristallites.

Avant de nous pencher sur l'étude de ces phases au sein même des œuvres d'art, nous avons reconstitué les procédés post-synthèse anciens, et observé leur effet : on a ainsi pu constater qu'un traitement acide entraîne la formation de cérusite, tandis qu'un traitement aqueux menait à une augmentation de la teneur en hydrocérusite, via la formation de cristallites de tailles importantes.

Au cours de ce chapitre, nous avons également précisé la formation des produits de corrosion lors de l'attaque du plomb métallique par la combinaison de vapeurs d'acide acétique et de  $\text{CO}_2$ . La filière de synthèse par corrosion du pigment blanc de plomb, en équilibre avec le mélange gazeux  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{AcOH}$  a été établie pour la première fois. Ce résultat permet ainsi par exemple de préciser la place de la phase plumbonacrite dans le mécanisme de synthèse du pigment.

L'ensemble de ces résultats permet de proposer une première grille de lecture à utiliser lors de l'analyse d'un pigment blanc de plomb historique (Tableau III.2).

Composition du blanc de plomb	Conditions de corrosion	Traitement	Effet sur les cristallites
100 % HC	Synthèse très brève	-	?
100 % HC	Synthèse « classique »	Traitement aqueux + chauffé	Cristallites de taille importante
HC:C > 60:40	Synthèse « classique »	Traitement aqueux	Morphologie particulière (arrêtes émoussées en cas de broyage par ex ?)
HC:C > 60:40	Synthèse « classique »	-	-
C > HC (jusqu'à 100% C ?)	Synthèse « classique »	Traitement acide	Recristallisation : fautes d'empilement de C? Érosion des cristallites d'HC
C > HC (jusqu'à 100% C ?)	Excès de CO <sub>2</sub>		
C > HC (jusqu'à 100% C ?)	Pigment détaché des lames de Pb au sein de l'empilement		
C > HC (jusqu'à 100% C ?)	Épuisement de la source de CO <sub>2</sub>	Traitement aqueux	
Présence d'acétate	Épuisement de la source de CO <sub>2</sub>		
Présence de P	Synthèse « inachevée » (ou savons de plomb)	-	-

*Tableau III. 2 : Résultat de différentes conditions de corrosion et traitements post-synthèse sur la composition d'un pigment blanc de plomb.*

Enfin, la stabilité de mélange [pigment + liants organiques] dans le temps a été testée. Si dans le cadre de notre étude, ce mélange s'est avéré stable (pas de formation de carbonates détectée), ce point particulier reste à approfondir, en testant diverses conditions de vieillissement.

Ces résultats nous permettent d'aborder l'étude du blanc de plomb des œuvres peintes munis d'un référentiel de réflexion plus précis. Dans le but de retrouver des indices quant aux diverses qualités de pigment employées par les peintres, nous allons maintenant employer la méthode de DRX pour avoir accès à la microstructure et à la composition du blanc de plomb utilisé dans les œuvres peintes.

## Références bibliographiques

- COTTE M., CHECROUN E., SUSINI, J. and WALTER PH. (2007). "Micro-analytical study of interactions between oil and lead compounds in paintings." *Applied Physics A* **89**: 841-848.
- COTTE M., CHECROUN E., DE NOLF W., TANIGUCHI Y., DE VIGUERIE L., BURGHAMMER M., WALTER PH., RIVARD C., SALOME M., JANSSENS K. and SUSINI J. (2016). "Lead sops in paintings: friends or foes? " Submitted to *Studies in Conservation*.
- DURAN A., CASTAING J. and WALTER PH. (2010). "X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory-made systems." *Appl. Phys. A* **99**: 333-340.
- HART Report (2005). "Historically Accurate Reconstructions of Oil Paint and Painting Composites" De Mayerne Programme, Chapter 2.
- HERMANS J. J., KEUNE K., VAN LOON A. and IEDEMA P. D. (2016). "The crystallization of metal soaps and fatty acids in oil paint model systems." *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**(16): 10896-10905.
- KEUNE K., KRAMER R. P., HUIJBREGTS Z., SCHELLEN H. L., STAPPERS M. H. L. and HOMMES M. H. V. (2016). "Pigment Degradation in Oil Paint Induced by Indoor Climate: Comparison of Visual and Computational Backscattered Electron Images." *Microscopy and Microanalysis* **22**(2): 448-457.
- KOTULANOVÁ E., BEZDICKA P., HRADIL D., HRADILOVÁ J., SVARCOVÁ S. and GRYGAR T. (2009). "Degradation of lead-based pigments by salt solutions." *Journal of Cultural Heritage* **10**: 367–378.
- LEUCHS J. CH. (1829). *Traité complet des propriétés de la préparation et de l'emploi des matières tinctoriales et des couleurs*. Paris, Malher & Cie.
- MAZZEO R. and RODA A. (2008). "The characterization of paintings: some key research issues." *Anal. Bioanal. Chem* **392**: 27-28.

## Références bibliographiques

- NIKLISSON A., JOHANSSON L.-G. and SVENSSON J.-E. (2008). "The influence of relative humidity and temperature on the acetic acid vapour-induced atmospheric corrosion of lead." *Corrosion Science* **50**(11): 3031-3037.
- RIETVELD H. M. (1969). "Profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *J. Appl. Crystallogr.* **2**: 65-71.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL J. (1993). "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction." *Physica B (Amsterdam)* **192**: 55-69.
- SALVADO N., BUTI S., NICHOLSON J., EMERICH H., LABRADOR A. and PRADELL T. (2009). "Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR." *Talanta* **79**(2): 419-428.
- SÁNCHEZ-NAVAS A., LÓPEZ-CRUZ O., VELILLA N. and VIDAL I. (2013). "Crystal growth of lead carbonates : Influence of the medium and relationship between structure and habit." *Journal of Crystal Growth* **376**: 1-10.
- STOLS-WITLOX M. (2011). "The heaviest and the whitest": lead white quality in north western European documentary sources, 1400-1900. Londres, Archetype Editions.
- SUZUKI M., KIM H., MUKAI H., NAGASAWA H. and KOGURE T. (2012). "Quantitative XRD analysis of {110} twin density in biotic aragonites." *Journal of Structural Biology* **180**: 458-468.
- TÉTREAULT J., SIROIS J. and STAMATOPOULOU E. (1998). "Studies of Lead Corrosion in Acetic Acid Environments." *Studies in Conservation* **43**(1): 17-32.
- VANMEERT F., VAN DER SNICKT G. and JANSSENS K. (2015). "Plumbonacrite Identified by X-ray Powder Diffraction Tomography as a Missing Link during Degradation of Red Lead in a Van Gogh Painting." *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**: 3607-3610.

## **Références bibliographiques**

WELCOMME E. (2007). "Développement de techniques combinées de microanalyse par rayonnement synchrotron pour l'étude de pigments à base de carbonates de plomb"  
Thèse de Doctorat en Chimie, Paris, Université Pierre & Marie Curie - PARIS 6.





# Chapitre IV ÉTUDE CHIMIQUE

## MICROSTRUCTURALE DU BLANC DE PLOMB

### DES ŒUVRES PEINTES

Dans le but d'obtenir une meilleure compréhension des procédés de synthèse utilisés, ainsi que des pratiques picturales des artistes du passé, les recherches présentées dans ce chapitre visent à évaluer avec précision la composition chimique, et la microstructure du blanc de plomb d'œuvres peintes. Nous chercherons ainsi à quantifier les pourcentages de phases constitutives hydrocérusite (**HC**) et cérusite (**C**) ainsi que des charges ajoutées au pigment, et à modéliser la morphologie des cristallites de ces phases. Cette approche est essentiellement fondée sur l'utilisation de la diffraction des rayons X (DRX). Dans la première partie du chapitre, à la suite d'un bref état de l'art portant sur l'application de la DRX à l'analyse du pigment blanc de plomb, nous présenterons les développements méthodologiques en rapport avec cette technique accomplis au cours de notre travail. Plusieurs configurations d'analyse seront ainsi décrites : étude directe de l'œuvre étudiée de manière totalement non invasive, puis étude de micro-prélèvements de peinture, en géométrie de transmission à l'aide du rayonnement Synchrotron (DRX haute-résolution puis micro-DRX). Dans la seconde partie, nous donnerons les résultats obtenus via ces différentes configurations. L'analyse non-invasive a été menée sur un ensemble d'œuvres d'art de Léonard de Vinci (les *études de draperies*). La DRX Synchrotron a été utilisée sur des micro-prélèvements de peinture issus d'œuvres peintes des collections du *Musée du Louvre*, et de la *Cène* de Léonard de Vinci, peinte à Milan entre 1404 et 1408.

# Partie 1 DÉVELOPPEMENT

## MÉTHODOLOGIQUE

### **IV-1.A Application de la DRX à l'analyse du blanc de plomb : état de l'art**

De nombreuses stratégies analytiques ont été mises en œuvre afin de caractériser le blanc de plomb, matériau omniprésent dans de nombreux objets patrimoniaux, principalement les peintures de chevalet. Ces stratégies s'appuient sur plusieurs méthodes d'analyse : nous décrivons dans ce paragraphe une synthèse (non exhaustive) des résultats les plus avancés obtenus jusqu'à aujourd'hui à l'aide de la DRX, sur laquelle une part importante de notre travail est fondée.

L'utilisation de la DRX pour l'étude du blanc de plomb est mise en œuvre depuis plusieurs dizaines d'années. Les premières études, conduites dans les années 1960 se fondent sur l'analyse d'échantillons prélevés sur des peintures de chevalet, à l'aide d'une géométrie Debye-Scherrer (Keisch, 1971). Des hypothèses portant sur la provenance des blancs de plomb utilisés et/ou des critères chronologiques ont ainsi été proposées, en fonction des ratios hydrocérusite/cérusite mesurés.

L'intérêt de l'emploi de la DRX pour l'étude de ce pigment n'a pas été démenti par la suite, et a motivé le développement d'approches analytiques variées, fondées sur des configurations d'appareillage différentes.

Citons dans un premier temps, l'analyse DRX directe des œuvres d'art, à l'aide d'appareils de laboratoire (parfois portables) permettant d'obtenir des faisceaux de dimensions millimétriques voire submillimétriques (Romero-Pastor, 2011 ; Eveno, 2011 ; Nakai, 2012). La plupart du temps, l'analyse est effectuée en géométrie de réflexion, et ne permet que la caractérisation des couches picturales de surface à cause de la forte absorbance

des rayons X par le plomb ( $Z = 82$ ). Dans le cas de la DRX à partir de la raie  $K_\alpha$  du cuivre, la longueur d'atténuation des rayons X du plomb dans la cérusite est de  $9,4 \mu\text{m}$ . 95% des rayons X sont absorbés par une épaisseur de blanc de plomb correspondant à 3 longueurs d'atténuation. Dans ces conditions, la profondeur sondée  $l_{\text{max}}$  pour la raie la plus intense à  $\theta = 24,8^\circ$  vaut  $\frac{3 \cdot 9,4}{2} \sin(24,8) = 3 \mu\text{m}$  (Fig. IV.1)

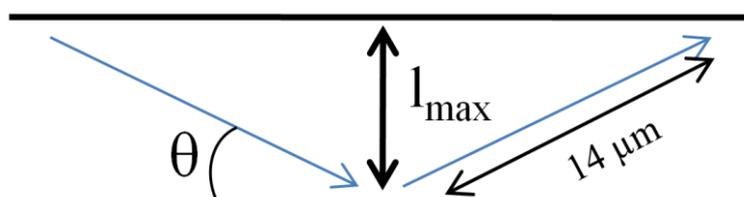


Figure IV. 1 : Profondeur sondée en DRX par un rayonnement  $\text{Cu } K_\alpha$  dans  $\text{PbCO}_3$ .

L'information obtenue est donc limitée, et ne porte que sur la couche de blanc de plomb supérieure. Bien que l'avantage principal de cette technique soit l'analyse directe sans prélèvement permettant de distinguer les deux phases d'intérêt (cérusite et hydrocérusite), elle fournit difficilement une analyse quantitative. En effet, les conditions expérimentales inhérentes à la micro-diffraction sur une surface brute (irrégularité de surface, faible reproductibilité de l'orientation de l'échantillon face au faisceau) modifient significativement les intensités des raies de diffraction mesurées. Par ailleurs, la morphologie anisotrope des cristallites tend à induire des orientations préférentielles dont les effets altèrent les intensités diffractées en fonction des indices  $hkl$  et perturbent l'analyse quantitative. Il est cependant possible de proposer une estimation des ratios, comme nous le verrons plus tard. Remarquons enfin que la nécessité d'une statistique suffisante entraîne des temps d'acquisition parfois longs : dans certains cas particuliers lorsqu'une œuvre exceptionnelle n'est disponible pour analyse que pendant un temps limité, ce dernier point peut être contraignant.

L'analyse du blanc de plomb par rayonnement synchrotron a été intensivement développée au cours des dix dernières années. Des travaux pionniers ont été réalisés dans le but d'une caractérisation avancée de ce matériau employé comme cosmétique dans l'Antiquité. En plus de la détermination des ratios des phases cristallines, des informations sur les tailles des cristallites de blanc de plomb ont été déduites de l'aspect des anneaux de diffraction enregistrés sur un détecteur plan 2D (Welcomme, 2006). Des expériences ont également été réalisées à partir d'un microfaisceau Synchrotron, sur des coupes de peinture,

aussi bien en géométrie de réflexion qu'en transmission ( $E = 18$  keV ; longueur d'atténuation de  $19,6 \mu\text{m}$ ). L'utilisation de cette dernière géométrie est rendue possible par l'absorbance réduite due à des longueurs d'onde plus courtes. Elles ont permis la collecte de diagrammes de diffraction séparés pour chaque couche individuelle d'une stratigraphie complète (Welcomme, 2007). Des mesures en DRX Synchrotron Haute-Résolution, comparables à celles mises en œuvre dans notre travail, ont également été effectuées sur deux échantillons prélevés sur le *Retable d'Issenheim*, de Matthias Grünewald (1470-1528).

L'analyse de coupes de peintures avec la DRX Synchrotron à très haute résolution spatiale (taille de faisceau  $< 3 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) a démontré que différents blancs de plomb peuvent être utilisés dans des couches de peinture mitoyennes (Cotte, 2008).

Notons que si la cartographie de coupes de peintures, ou de couches minces taillées dans ces mêmes coupes permet d'obtenir de très précieux résultats sur la composition d'une peinture couche par couche (Pouyet, 2015), l'analyse présente certaines limitations. Premièrement, à une telle échelle de résolution, il n'est pas rare d'observer la diffraction d'une unique cristallite « massive », présentant de manière fortuite un plan de réseau normal au vecteur de diffusion ce qui entraîne une surestimation de l'intensité correspondante. De plus, l'application par le peintre de la matière picturale au pinceau induit des orientations préférentielles des cristallites au sein d'une couche de blanc de plomb, en particulier des lamelles d'hydrocérusite ; certaines intensités sont ainsi sous ou surestimées, compromettant toute évaluation précise des pourcentages des phases minérales.

Plus récemment, la DRX sur poudre à haute énergie (*High-Energy X-ray powder diffraction*, HE-XRPD,  $E = 86$  keV ; longueur d'atténuation de  $1$  mm) a été développée afin de permettre une caractérisation de zones précises, de dimensions microscopiques, d'un tableau en géométrie de transmission (ESRF, ligne ID15). Le déplacement de la cible analysée permet l'acquisition de cartographies de DRX, dans lesquelles chaque pixel contient un diffractogramme entier : il est alors possible d'en déduire des cartes de répartition de différentes phases minérales (De Nolf, 2011). Notons que dans ce type d'expériences, on analyse l'ensemble des couches qui peuvent chacune contenir du blanc de plomb avec des rapports **HC:C** différents.

Cette technique a été ensuite transportée du Synchrotron au laboratoire, et désignée sous l'appellation *Scanning macro-XRD* (MA-XRD). L'instrument de laboratoire, fondé sur une anticathode d'argent ( $E_{K\alpha} = 22 \text{ keV}$ ) est transportable (Legrand, 2014). Des logiciels directement adaptés à cette technique ont été développés afin de traiter les cartographies DRX obtenues (De Nolf, 2014).

Des études de MA-XRD menées sur des tableaux révèlent que le ratio **HC:C** peut varier en fonction de la nature de la matière picturale : par exemple, le blanc de plomb utilisé pour les carnations d'un visage présente un ratio **HC:C** différent de celui utilisé pour la couche de préparation. La MA-XRD permet ainsi d'obtenir une représentation globale de la distribution des phases cristallines d'un tableau, et de distinguer les zones contenant du blanc de plomb de différentes qualités. Les limitations spécifiques de cette technique fondée sur la transmission résident ici encore dans le fait que la stratigraphie complète du tableau est sondée. Ainsi, si du blanc de plomb est présent dans plusieurs couches successives (ce qui arrive fréquemment), le ratio calculé correspond à la combinaison de la contribution des différentes couches où le blanc de plomb est présent. Il est cependant possible d'envisager une déconvolution des contributions des différentes couches.

En conclusion, si la DRX est une technique analytique bien adaptée à l'étude des pigments blanc de plomb, elle fournit des résultats variés – et complémentaires – selon les conditions expérimentales (longueur d'onde, géométrie...). Dans le cadre de notre étude, et dans le but d'obtenir des premières orientations quant aux diverses qualités de pigment utilisées par les peintres, nous avons mis en œuvre une première configuration de mesure en DRX développée au C2RMF : la micro-diffraction focalisée directement sur l'objet étudié. Les résultats obtenus ont été complétés par une analyse d'imagerie de fluorescence X (MA-XRF).

#### **IV-1.B MA-XRF**

Tandis que l'analyse XRF est utilisée de manière quasi-routinière pour l'analyse des peintures de chevalet (Janssens, 2000 ; Scott, 2001 ; de Viguerie, 2009 ; Hocquet, 2011), le balayage XRF (*scanning-XRF*, MA-XRF ou 2D-XRF) a initialement été développée en application du rayonnement synchrotron (Dik, 2008 ; Alfeld, 2013). Cette technique a ensuite

été adaptée à des générateurs de rayons-X de laboratoire pour l'étude in-situ d'œuvres d'art (Alfeld, 2011 ; 2013).

Le prototype du C2RMF est fondé sur un générateur de rayons-X avec un tube de molybdène (ROENTEC X1, 50 kV, 0.6 mA), produisant un faisceau (après collimation par un diaphragme) de 650  $\mu\text{m}$  de diamètre sur la surface de l'objet analysé. Le spectromètre est monté sur une platine de translation X-Y à moteur pas à pas. Les rayons de fluorescence X émis sont collectés par un détecteur SDD (Amptek X123, 25  $\text{mm}^2$ ). Les cartes de spectres XRF complètes de 15 x 10  $\text{cm}^2$ , avec une résolution spatiale de 500 $\mu\text{m}$  ont été collectées en 6 h. Une description complète du montage et de ses capacités figure dans l'étude par MA-XRF de la stratigraphie complexe de la *Croix de Giotto* (*Musée du Louvre*, c. 1315) (Eveno, 2014) et de *La Belle Ferronnière* de Léonard de Vinci (*Musée du Louvre*, 1495-1497) (Ravaud, 2016) (Fig. IV.2). Les cartographies de répartition en éléments ont été obtenues en traitant chaque spectre de fluorescence-X à l'aide du logiciel *PyMCA* (Solé, 2007). Enfin, des images élémentaires au format permettant une manipulation aisée sont obtenues avec le programme *DataImaging*, développé au C2RMF (Pichon, 2011).



Figure IV. 2 : Analyse par MA-XRF de la Belle ferronnière au C2RMF.

### IV-1.C Micro-diffraction focalisée

La détermination directe de la nature des phases minérales a été réalisée en utilisant un micro-diffractomètre prototype, conçu et développé au C2RMF (Duran, 2010). Cet équipement est fondé sur la combinaison d'un générateur de rayons-X microfocus (Rigaku MSC Micromax-002) produisant un faisceau parallèle de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre et d'une imaging plate Rigaku R-AXIS IV++ (Fig. IV.3.a). Le foyer d'émission des rayonnements issus de l'anode de cuivre a un diamètre 20  $\mu\text{m}$  : la réflexion du faisceau sur un miroir Kirkpatrick-Baez permet d'obtenir un faisceau quasi-parallèle et monochromatique ( $\text{Cu K}\alpha$ ), de diamètre 200  $\mu\text{m}$  (flux de  $2 \times 10^8$  photons/s). L'avantage de ce type d'appareil est qu'il permet d'obtenir directement des diffractogrammes en positionnant les échantillons devant le faisceau, dont la position du point d'analyse est contrôlée à l'aide de deux lasers et d'une caméra CCD. Pour chaque point analysé, des anneaux de diffraction sont enregistrés sur l'imaging plate de dimensions 200 x 200 mm (Fig. IV.3.b). La calibration des paramètres géométriques du système est réalisée sur une référence de  $\text{LaB}_6$ . Les diffractogrammes sont dérivés à partir de ces anneaux, en utilisant le logiciel FIT2D, développé à l'ESRF (Hammersley, 1996). Ces diffractogrammes obtenus sont alors traités par analyse Rietveld (Rietveld, 1969), à l'aide du logiciel *Fullprof* (Rodriguez-Carvajal, 1993) (Fig. IV.3.c).

Dans le cadre de notre travail, la  $\mu$ -DRX a été utilisée pour la caractérisation d'un ensemble d'œuvre prestigieux de Léonard de Vinci (1452-1519) : les *études de draperies*. La taille relativement réduite de ces œuvres nous a permis de les positionner directement dans l'appareil (Fig. IV.3.a). L'angle entre le faisceau et la surface des œuvres était de  $\sim 15^\circ$ , ce qui étalait le point d'analyse sur 700  $\mu\text{m}$ . Au cours de notre étude, le temps d'acquisition pour chaque point d'analyse était de 15 min. Les diffractogrammes étaient enregistrés sur la gamme angulaire [ $20 < 2\theta < 55^\circ$ ]. Pour chaque draperie étudiée, plusieurs points d'intérêt ont été choisis en différentes positions sur la surface : couche de préparation, rehauts, zones sombres.

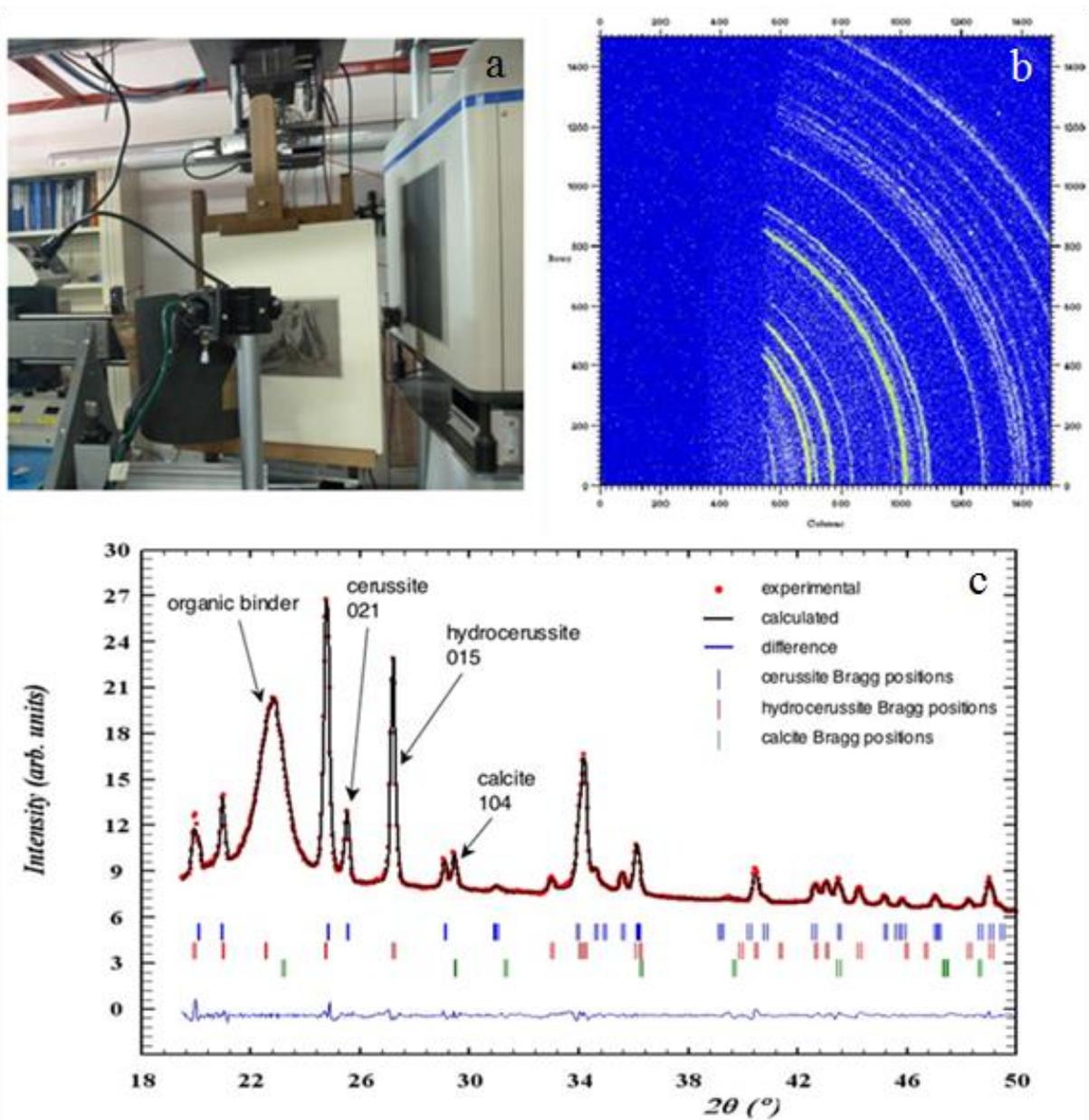
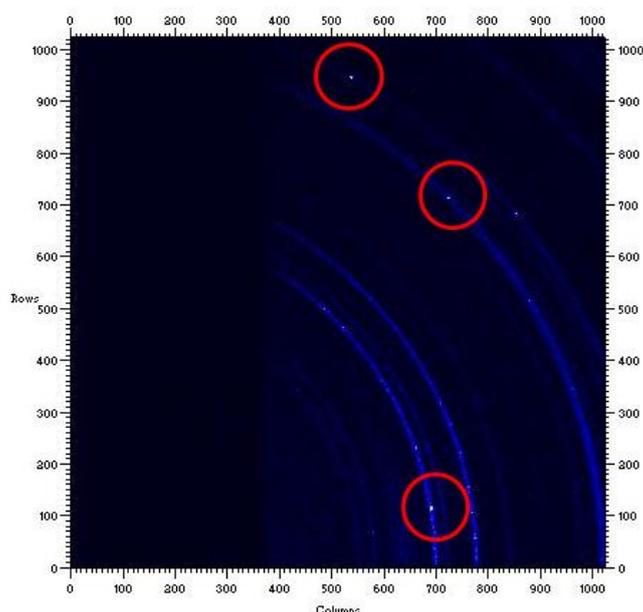


Figure IV. 3 : (a) Draperie INV2256 en cours d'analyse  $\mu$ -DRX, (b) Anneaux de Debye-Scherrer enregistrés sur l'imaging plate, (c) Analyse Rietveld des diffractogrammes  $I = f(2\theta)$ .

Comme indiqué plus haut, les conditions expérimentales inhérentes à la micro-diffraction sur une surface brute (état de surface, faible reproductibilité de l'orientation de l'échantillon) impactent significativement les intensités mesurées, au point de rendre impraticable l'analyse Rietveld quantitative usuelle. Ainsi, il a été choisi de quantifier chaque phase cristalline sur la base d'un unique pic de diffraction, choisi pour son intensité et du fait qu'il ne présente pas de recouvrement avec un autre pic : cérusite (021), hydrocérusite (015), calcite (104). Les intensités ainsi intégrées, mesurées en mode Le Bail (*profile matching*)

étaient alors normalisées à partir de celles mesurées sur des mélanges calibrés. Les résultats sont enfin convertis en pourcentages de masse par comparaison avec des mélanges étalons.

De plus, nous avons veillé à la pertinence des données de diffraction obtenues. En effet, plusieurs phénomènes microstructuraux sont susceptibles de fausser ces données. D'une part, les morphologies des cristallites de cérusite et d'hydrocérusite peuvent induire des effets d'orientation préférentielle. D'autre part, des intensités exagérées peuvent résulter d'une unique cristallite « massive », présentant un plan réticulaire fortuitement perpendiculaire au vecteur de diffusion, comme par exemple sur la Figure IV.4. Les diffractogrammes liés à des anneaux de diffraction présentant de telles anomalies ont été écartés.



*Figure IV. 4 : Anneaux de diffractions obtenus après analyse DRX d'une draperie. La présence de cristallites induisant une intensité de diffraction exagérée se manifeste au centre des cercles rouges.*

Enfin, l'auto cohérence du diagramme de diffraction a été vérifiée pour chaque phase en calculant les ratios des intensités des trois pics les plus intenses sans recouvrement, cela afin de corriger d'éventuelles divergences. Dans ces conditions, l'incertitude sur les proportions des phases est estimée à  $\pm 10$  w%. La précision modeste a tout de même permis, comme nous le verrons, de donner des résultats significatifs sur les œuvres étudiées.

Comme mentionné plus haut, l'analyse réalisée par  $\mu$ -DRX ne porte que sur la surface des œuvres étudiées, c'est-à-dire sur la couche picturale supérieure de la stratigraphie : obtenir

des informations précises sur des couches de peinture situées aussi bien en surface (couches picturales) qu'en profondeur (couches de préparation) apporterait des informations inédites quant aux qualités de blanc de plomb employées par les artistes en fonction des stades de réalisation de l'œuvre. Dans cette optique, nous avons envisagé l'analyse DRX de micro-échantillons, issus de la banque d'échantillons du C2RMF.

Cependant, les expériences menées en amont sur le système de  $\mu$ -DRX du C2RMF ont montré que cette expérience était difficilement réalisable en utilisant des rayons-X de laboratoire. En effet :

- La petite taille des échantillons (le plus souvent environ 70 à 100  $\mu\text{m}$ ) nécessite un faisceau de rayons X parallèles, de petit diamètre et de haute intensité.
- Les systèmes cristallins analysés peuvent être complexes (plusieurs phases minérales en présence, en plus de celles du blanc de plomb, provenant notamment des couleurs utilisées en mélange) : une analyse précise demande donc une haute résolution.
- Du fait de la présence de plomb, élément particulièrement peu transparent aux rayons X, dans les couches nous intéressant, une longueur d'onde courte est requise pour analyser l'ensemble du prélèvement.

Ces conditions sont réunies par le rayonnement synchrotron : nous nous sommes donc tournés vers une analyse DRX fondée sur ce rayonnement, plus précisément par DRX Synchrotron Haute-Résolution (SR-HR-XRD) : deux sessions d'analyse ont été ainsi réalisées sur la ligne ID22 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France).

## IV-1.D Diffraction Synchrotron Haute-Résolution (SR-HR-XRD)

### IV-1.D.1 La ligne ID22

La gamme d'énergie pouvant être couverte sur la ligne ID22 de l'ESRF (Grenoble, France), s'étend de 6 à 80 keV (0,15 à 2,07 Å). Une ligne de diffraction HR demande un faisceau de large taille, cela afin d'illuminer un volume d'échantillon suffisant pour obtenir une bonne moyenne de mesures sur la poudre. Le faisceau hautement collimaté issu de la source passe seulement par un monochromateur avant de venir irradier l'échantillon.

Le monochromateur utilisé est un cristal Si (111), d'une longueur de 300 mm, présentant un écartement de 4 mm entre deux surfaces diffractantes (Hodeau, 1998). La première surface peut être alignée pour compenser des fluctuations dans l'angle de Bragg éventuellement causées par des modifications thermiques. La seconde surface est refroidie à environ 105 K à l'aide d'un flux d'azote. Des fentes refroidies à l'eau permettent de définir la taille du faisceau incident sur le monochromateur, et celle du faisceau transmis sur l'échantillon analysé (typiquement sur une gamme 0,5-2,5 mm horizontalement et 0,1-1,5 mm verticalement).

Le diffractomètre de la ligne ID22, construit par Rotary Precision Instruments, UK est stable mécaniquement, possède une précision importante ( $\pm 1$  arcsec) et est sensible à des déplacements de l'ordre de  $5 \times 10^{-5}$  °.

Au cours d'un enregistrement, un ensemble de neuf détecteurs est scanné verticalement, afin de mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  (Fig. IV.5.a). Chaque détecteur est précédé d'un cristal analyseur de Si (111) et les canaux le composant sont séparés d'un angle de 2 °. L'utilisation de multiples cristaux d'analyse opérant en parallèle améliore l'efficacité de détection de la radiation diffractée.

Les cristaux d'analyse sont montés sur un unique bloc placé en rotation : un seul ajustement de l'angle de Bragg est nécessaire lors d'une modification de la longueur d'onde.

Pour être enregistré par un détecteur, un rayon X diffracté doit avoir un angle précis avec le cristal analyseur. Du fait de la sélection étroite des cristaux de Si (111) (de l'ordre de

quelques arcsec), le cristal analyseur fixe rigoureusement l'angle de diffraction. De plus, un cristal permet la détermination de la valeur exacte de l'angle (au lieu de la déduire de la position d'une fente, par exemple) : la position des pics de diffraction est donc exempte de certaines aberrations, telles qu'une transparence de l'échantillon, ou un mauvais alignement par rapport à l'axe du diffractomètre

Les échantillons analysés sont placés dans des capillaires, eux-mêmes montés sur l'axe du diffractomètre puis mis en rotation (12 tours/sec.), ceci permettant une forte diminution des effets d'orientations préférentielles (Fig IV.5.b). Du fait de la large gamme d'énergie disponible, et en choisissant soigneusement le diamètre du capillaire utilisé, les effets d'absorption peuvent être minimisés, cela même pour des échantillons contenant des éléments lourds.

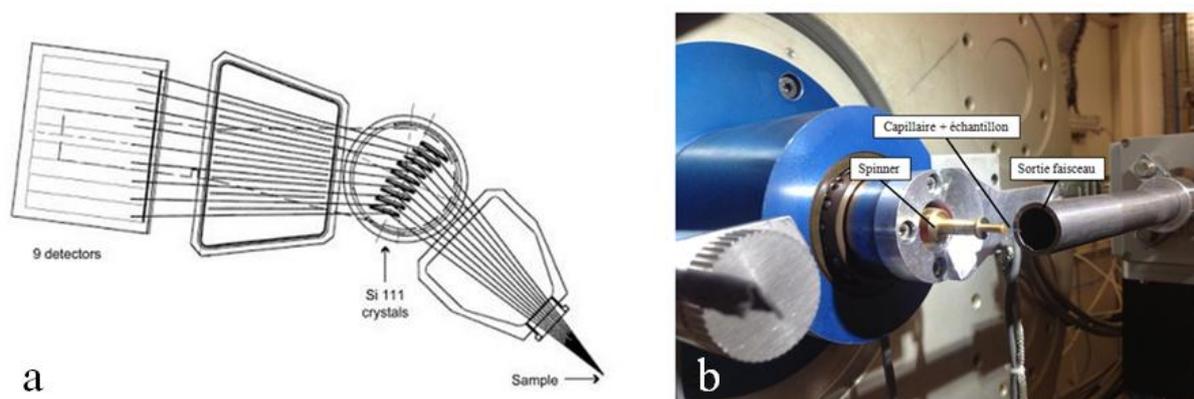


Figure IV. 5 : a) Système de détection de la ligne ID22, b) Capillaire contenant un échantillon fixé sur le spinner devant la sortie du faisceau de rayons X.

La combinaison des excellentes caractéristiques du diffractomètre et de la haute collimation du faisceau permet d'obtenir des pics très fins (contribution instrumentale à la largeur à mi-hauteur de  $0,003^\circ$  ( $2\theta$ ) dont les positions sont précises, reproductibles jusqu'à quelques dizaines de milli-degrés.

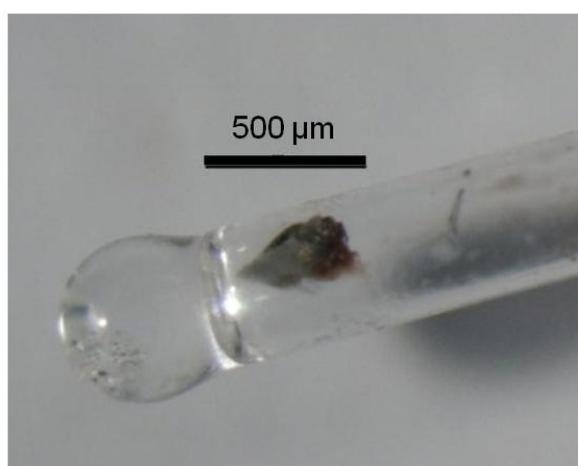
#### IV-1.D.2 Étude du blanc de plomb

L'objectif de l'analyse sur la ligne ID22 était d'effectuer une caractérisation fine des phases minérales constituantes du pigment blanc de plomb (présent dans la totalité des échantillons sélectionnés). Comme dans le cas des *draperies* de Léonard, les diffractogrammes obtenus sont traités par analyse Rietveld, à l'aide du logiciel *Fullprof*. Une

quantification précise des phases cérusite et hydrocérusite était attendue pour chaque échantillon, et dans le cas où le diffractogramme était de qualité suffisante, une modélisation des particules de pigment est produite. En effet, la morphologie des particules est difficilement observable lors d'analyses MEB, du fait du mélange des grains de pigments dans le liant organique, et de la préparation de l'échantillon en coupes stratigraphiques. De plus, l'observation de phases mineures (charges telles que  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) était également attendue.

Les échantillons considérés sont des prélèvements de stratigraphies picturales les plus simples possible (pas plus de trois couches, en incluant la couche de préparation), présentant une taille moyenne de 80 à 100  $\mu\text{m}$ . Parmi ces couches, la présence d'une unique couche à base de blanc de plomb était confirmée par examen MEB et analyse EDX, cela afin d'éviter une possible fusion des contributions de chaque couche lors de l'analyse HR-XRD. Si du blanc de plomb était présent dans plusieurs couches, ces dernières étaient soigneusement séparées l'une de l'autre (par exemple dans les cas des échantillons Goya 1a et 1b).

Chaque échantillon était placé dans un capillaire de verre (diamètre de 300 ou 500  $\mu\text{m}$  selon la taille du prélèvement), et maintenu en position à l'aide de l'extrémité ronde d'un autre capillaire de diamètre inférieur introduit dans le premier, avant que l'extrémité opposée ne soit scellée au feu (Fig. IV.6).



*Figure IV. 6 : Micro-prélèvement issu du tableau de Goya (1746-1828) : la Grande Marquise de Santa Cruz (1798-1799), placé dans un capillaire avant analyse.*

La dégradation des prélèvements sous le faisceau est un risque acceptable : nous avons ainsi observé un brunissement des échantillons après l'irradiation, ainsi que l'évaporation et le dépôt sous forme de gouttelettes de la phase organique. Une observation MEB postérieure à l'analyse a confirmé que le blanc de plomb noircit lors de l'analyse. Pour plus de détails sur l'étude des dommages induits dans les deux phases constitutives du pigment lors d'irradiations, on peut se rapporter aux annexes de ce travail.

Les expériences ont été menées à une longueur d'onde  $\lambda = 0,354 \text{ \AA}$  correspondant à une énergie de 35,008 keV. La longueur d'onde a été choisie après plusieurs essais préliminaires : elle permet d'obtenir un bon compromis entre un temps d'acquisition acceptable, une bonne résolution de pics ( $0.002^\circ 2\theta$ ), et une acquisition de données suffisante (le facteur de transmission pour un échantillon de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur constitué à 50% de blanc de plomb est estimé à environ 60 %).

La taille de faisceau était de 1 x 1 mm<sup>2</sup>. Elle permet, une fois l'échantillon correctement aligné par translation horizontale (via une caméra située dans l'axe du faisceau), une analyse globale de l'ensemble de chaque prélèvement de peinture.

#### IV-1.D.3 Traitement des diffractogrammes

Chaque enregistrement est constitué d'une accumulation de diffractogrammes successifs (Fig. IV.7), sur une gamme angulaire [ $2^\circ, 20^\circ (2\theta)$ ], ce qui a permis l'exploitation de 152 réflexions pour la cérusite, de 49 pour l'hydrocérusite et de 43 pour la calcite. Selon la nature de l'échantillon (quantité de matière picturale, quantité de blanc de plomb au sein des couches), les temps d'analyse varient entre 1 et 3 h (le temps d'acquisition pour un unique diffractogramme avant accumulation était d'environ 20 min).

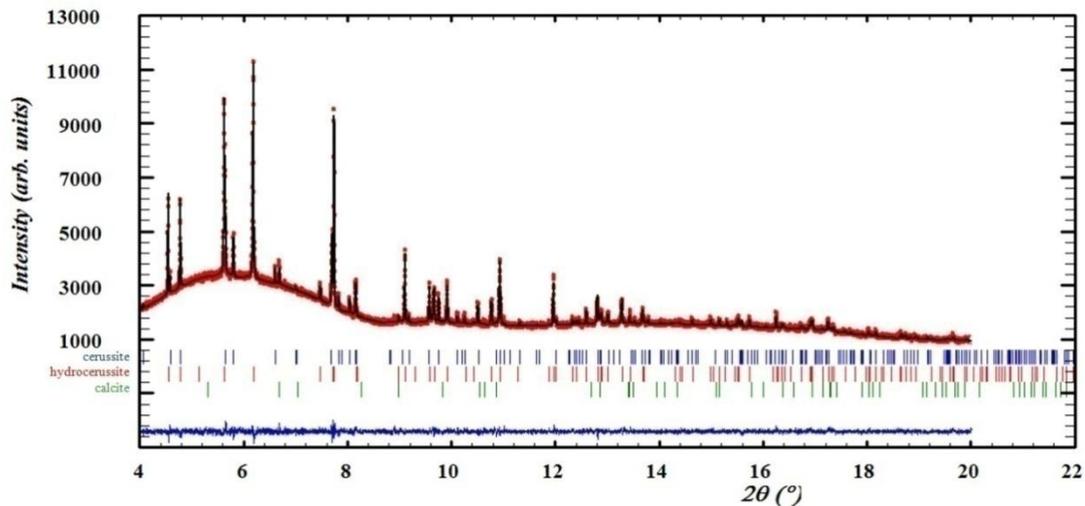


Figure IV. 7 : Analyse Rietveld de l'échantillon Monet-1 (La Cathédrale de Rouen, 1893) : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre ces deux valeurs (ligne bleue), positions de Bragg (barres).

Les données brutes (obtenues sous forme fichiers *.dat*) ont été converties en format *.xye* afin de pouvoir être traitées par analyse Rietveld. Les paramètres de mailles sont considérés comme variables afin de corriger les différences inévitables avec les données de la littérature. En revanche, les positions atomiques et les paramètres thermiques sont maintenus fixes, en raison du nombre limité de réflexions mesurées.

Les pics de diffraction des phases mineures (< 20 w%) ont été modélisés à l'aide d'une fonction de forme pseudo-Voigt, et un polynôme de Cagliotti à deux termes, tandis que la fonction Thompson-Cox-Hasting avec expansion par harmonique sphérique a été utilisée pour le fitting de l'élargissement des pics anisotropiques des phases majeures, permettant ainsi d'avoir accès à leur microstructure. Une correction linéaire asymétrique aux bas angles est appliquée à toutes les phases.

Globalement, les facteurs de confiance obtenus pour les phases majeures sont satisfaisants, et la majeure partie du résidu observable après affinement (visible sur la ligne de résidu) est due au bruit. Plus précisément, la tendance à la texturation des particules a semblé avoir été efficacement contrecarrée par les paramètres expérimentaux choisis.

Les analyses quantitatives pour les phases d'intérêt sont dérivées des facteurs d'échelle, afin d'évaluer la composition minérale du pigment. La validité de cette méthode a

été vérifiée sur un échantillon de référence contenant un mélange à 50 % d'HC et C, **donnant un écart inférieur à 1 %**.

En ce qui concerne la microstructure des phases, une estimation des dimensions des cristallites a été tentée sur la base de l'élargissement des pics, calculé à l'aide de la fonction instrumentale tracée à partir du diffractogramme d'un échantillon de LaB<sub>6</sub>. Une analyse de Williamson-Hall (linéarisation permettant d'évaluer les contributions de la taille et des contraintes : Williamson, 1953) réalisé sur un échantillon riche en HC (*La Cathédrale de Rouen*, de Monet), sur les réflexions à l'ordre n : 110, 101, 102 et 103 a montré un coefficient de contrainte presque identique de 0,032(3) le long de ces directions (Fig. IV.8).

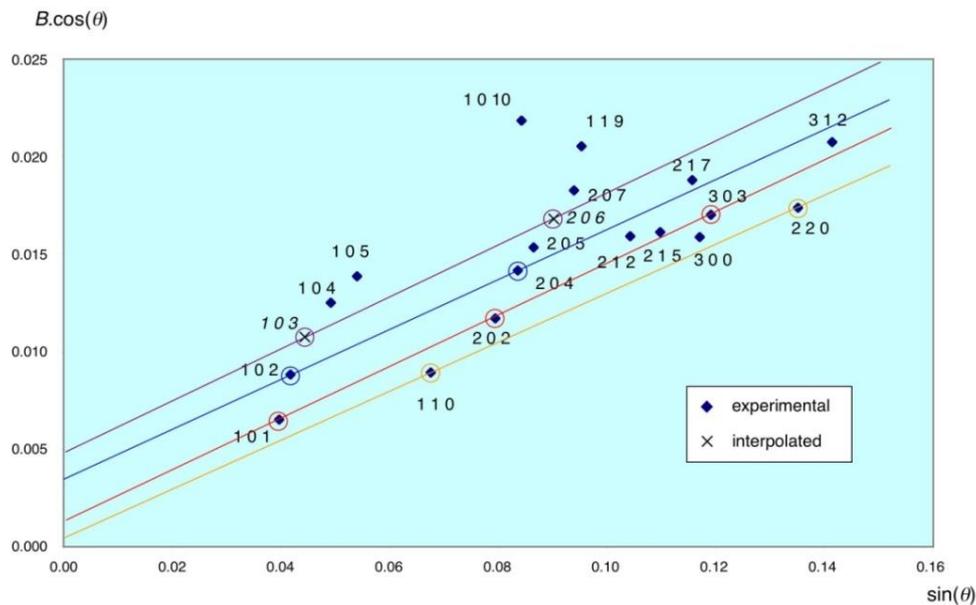


Figure IV. 8 : Analyse Williamson-Hall pour la phase hydrocérusite, à partir de l'élargissement de pics mesurés sur l'échantillon Monet-3.

Une analyse identique menée pour la cérusite s'est révélée non concluante, du fait du nombre trop faible de réflexions suffisamment intenses, même dans le cas d'échantillons riches en cérusite. La déformation a donc été considérée comme un effet isotrope pour les deux phases, à prendre en compte pour les coefficients affinés Gaussiens et Lorentziens. Sur cette base, l'élargissement anisotrope a été attribué uniquement à l'effet de Scherrer, c'est-à-dire à la taille des particules.

## IV-1.E Micro-diffraction Synchrotron

L'approche analytique basée sur la diffraction Synchrotron HR présente de nombreux avantages, mais ne permet l'obtention que de résultats globaux : comme indiqué précédemment, les échantillons étudiés ont été soigneusement sélectionnés pour ne contenir qu'une unique couche contenant du blanc de plomb, puisque les contributions de chacune des couches picturales sont intégrées lors de l'enregistrement des diffractogrammes.

Si l'on souhaite obtenir des informations sur la composition de différentes couches appartenant à la même stratigraphie, une autre approche doit être mise en œuvre : il s'agit de l'utilisation, toujours à partir du rayonnement Synchrotron d'un faisceau de rayons X micro-focalisé. Cette approche, déjà mise en œuvre avec succès (Welcomme, 2007 ; Cotte 2008) a été réalisée sur la ligne ID21 de l'ESRF, elle permet l'analyse simultanée DRX et XRF de micro-prélèvements de peinture.

### IV-1.E.1 La ligne ID21

La ligne de microscopie de rayons-X ID21 a pour particularité d'offrir un ensemble étendu de techniques d'analyse, sur la gamme d'énergie 2-9,2 keV ( $\mu$ -XRF, XANES, IRTF, DRX). Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé deux extensions complémentaires de la ligne. Dans un premier temps, le microscope à rayons X (Scanning X-ray microscope, SXM) a été employé afin d'avoir accès à la répartition des différents éléments chimiques au sein des stratigraphies étudiées. Dans un second temps, la branche de  $\mu$ -DRX (combinée à une analyse  $\mu$ -XRF simultanée, bien que de moindre résolution que sur le microscope SXM) a permis l'obtention de la répartition des phases cristallines au sein des mêmes stratigraphies.

#### *IV-1.E.1.a Microscope à rayons X*

Le microscope de la ligne ID21 peut être utilisé dans la gamme d'énergie 2-9 keV, ce qui permet d'avoir accès aux niveaux K des éléments allant du sodium au cuivre, et aux niveaux L et M des éléments plus lourds (à partir du zinc). La quasi-totalité du tableau périodique est ainsi détectable. Un monochromateur double cristal (Si (111), Si (220)) est utilisé pour sélectionner l'énergie du faisceau incident. Le microscope est équipé d'un système de miroirs de Kirkpatrick-Baez, permettant de focaliser une nouvelle fois le faisceau

à une taille de  $0,35 \times 0,7 \mu\text{m}^2$ , pour un flux de  $10^9$ - $10^{10}$  photons/s. La station SXM est munie d'un détecteur SDD Bruker XFlash 5100 de  $80 \text{ mm}^2$ . L'échantillon est translaté devant le faisceau afin d'obtenir des cartes de répartition en éléments (Fig.IV.9).

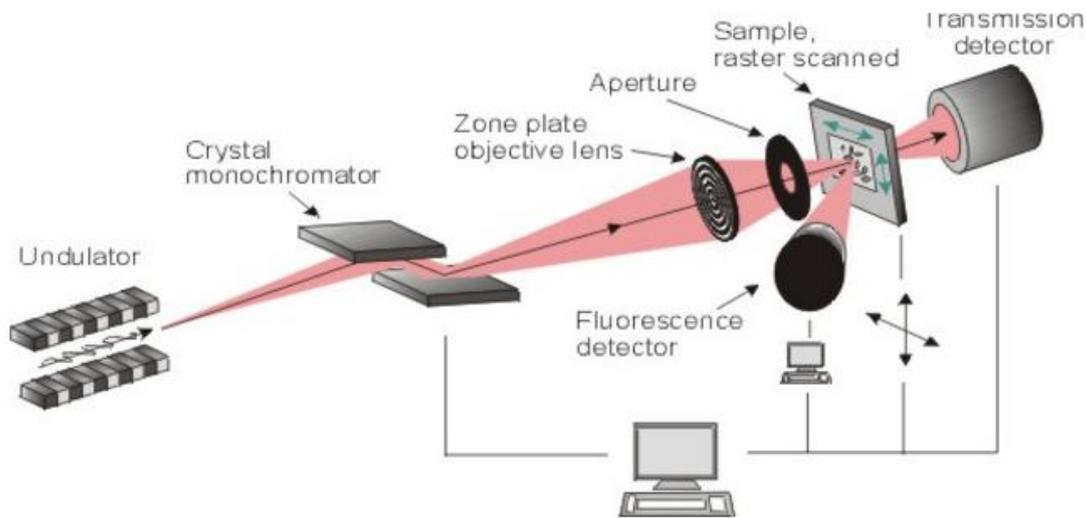


Figure IV. 9 : Schéma descriptif de la ligne ID21.

#### IV-1.E.1.b Micro--diffraction Synchrotron

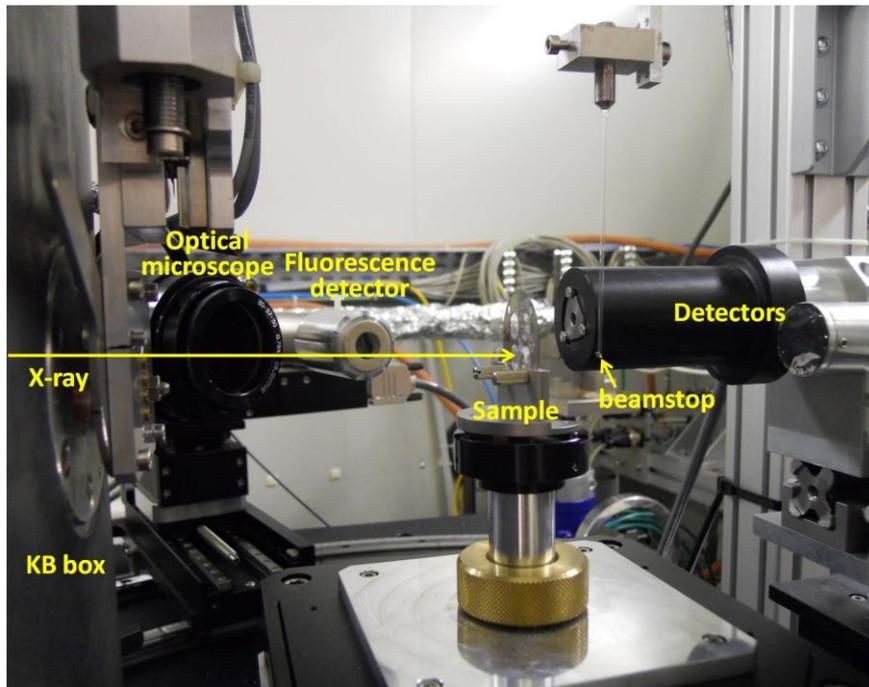
La branche de  $\mu$ -DRX est optimisée pour une énergie fixée à  $8,54 \text{ keV}$  soit  $1,4519 \text{ \AA}$  (monochromateur basé sur un double cristal de Si (111), refroidi par flux de  $\text{N}_2$ ), pour un flux de  $4 \times 10^{10}$  photons/s. Dans cette configuration d'analyse, il est possible d'enregistrer un signal combiné de  $\mu$ -XRF, en mode scan simultané (pour chaque pixel, un diffractogramme et un spectre de fluorescence X sont enregistrés).

L'optique de focalisation est fondée sur un système de miroirs Kirkpatrick-Baez, permettant l'obtention d'un faisceau de résolution  $1 \times 2 \mu\text{m}^2$ . Les échantillons sont placés sur une platine motorisée xyz, permettant le scan d'une surface totale de  $30 \times 40 \text{ (H x V) mm}^2$ , avec une résolution de  $1 \mu\text{m}$ . Pour des résolutions plus fines, un système piézoélectrique permet de scanner une distance de  $300 \mu\text{m}$  avec une résolution de positionnement de l'ordre d'environ  $10 \text{ nm}$ .

Les diagrammes de diffraction 2D sont collectés sur une caméra CCD FReLoN ( $2048 \times 2048$  pixels, taille de pixel de  $52 \mu\text{m}$ ) placée derrière l'échantillon. La gamme

angulaire atteignable dépend de la position du détecteur (ajustable horizontalement et verticalement) : pour la position la plus rapprochée, l'angle maximum est de  $50^\circ$  ( $2\theta$ ).

Le signal de  $\mu$ -XRF est enregistré simultanément via un détecteur SDD Ketek AXAS-M de  $80 \text{ mm}^2$ . Les mesures de  $\mu$ -DRX ayant lieu à l'atmosphère, la détection des éléments légers n'est pas possible lorsqu'ils sont à l'état de trace.



*Figure IV. 10 : Configuration d'analyse de la branche  $\mu$ -DRX de la ligne ID21. Sont représentés le chemin des rayons X (X-ray), le microscope optique permettant le positionnement des échantillons (optical microscope), le détecteur de fluorescence (fluorescence detector), l'échantillon (sample), les détecteurs en transmission (detectors).*

Du fait de la géométrie utilisée, il est important de veiller à une bonne transmission du signal DRX (Fig. IV.10). Pour ce faire, deux solutions sont possibles pour amincir suffisamment la cible.

Les échantillons peuvent être préparés sous la forme de coupes minces de  $10 \mu\text{m}$ , obtenues en tranchant avec précaution des coupes stratigraphiques classiques (Fig. IV.11) (Pouyet, 2015). Les coupes minces peuvent être alors placées dans un porte-échantillon adapté, directement devant le faisceau.

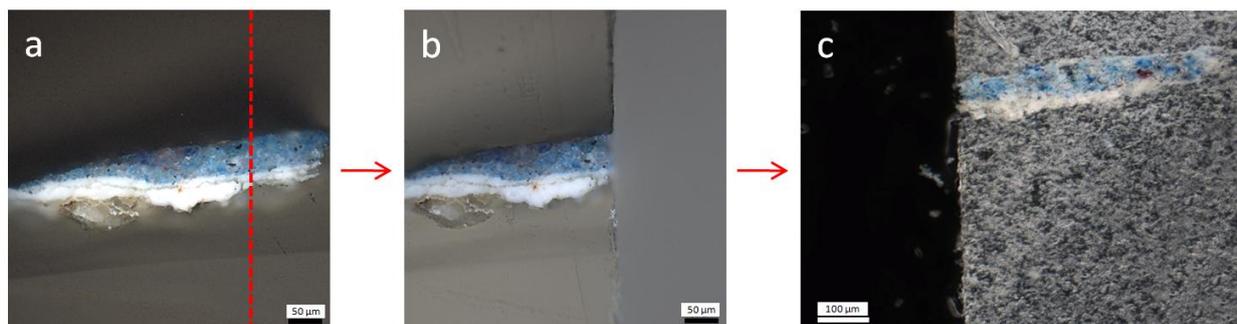


Figure IV. 11 : Préparation d'une couche mince (échantillon E : Manteau de Saint Matthieu) : (a) coupe d'un bloc de résine selon un plan normal à la stratigraphie, (b) bloc de résine après la coupe, (c) couche mince obtenue.

Si la préparation de couches mince s'avère trop périlleuse (par exemple dans le cas où le prélèvement inclus est de trop petite taille), nous avons également mis en œuvre une technique consistant à percer un cône sur la face opposée à l'échantillon. Dans ce cas, on doit veiller à obtenir un trou dont les angles sont suffisamment obtus, afin de ne pas obstruer le cône de diffraction.

En préalable à l'étude DRX, les échantillons, sous forme de prélèvements entiers (inclus dans des blocs de résine) puis sous forme de coupes minces taillées dans ces mêmes blocs, ont été analysés par XRF avec le microscope à rayons X (SXM), afin d'obtenir des cartographies précises de la répartition des différents éléments chimiques au sein d'une stratigraphie. Les cartographies permettent notamment de localiser les couches à base de blanc de plomb, particulièrement la couche d'impression (*imprimitura*). Dans le cadre de nos expériences, les échantillons ont été irradiés simultanément à deux énergies de faisceau : 3 keV et 9 keV en sélectionnant la deuxième harmonique de l'onduleur. De ce fait, la gamme d'éléments détectables est significativement élargie (éléments de  $Z > 11$  c'est-à-dire à partir de Na). Les conditions choisies étaient un faisceau de diamètre  $0,4 \times 0,77 \mu\text{m}^2$ , pour un flux de  $3,1 \times 10^9$  photons/s. Le pas de déplacement des moteurs est variable selon la taille de la cartographie choisie. Pour les blocs de résine, nous avons choisi le plus souvent un pas allant de  $1-4 \mu\text{m}^2$  en 0,1 sec. Pour les couches minces, le pas est de l'ordre de  $2-3 \mu\text{m}^2$  en 0,15 sec. Les irradiations avaient lieu sous vide, afin d'améliorer les conditions de détection.

Une fois l'analyse XRF sous vide terminée, les coupes minces d'échantillons ont été analysées sur la ligne  $\mu$ -DRX, en géométrie de transmission et à atmosphère ambiante. Comme décrit ci-dessus, les mesures ont été effectuées à une énergie de 8,54 keV soit 1,4519

Å, pour un flux de  $4 \times 10^{10}$  photons/s. Ici, le pas de déplacement était de l'ordre de 8-10  $\mu\text{m}^2$  en 2,6 sec. Dans notre configuration d'analyse, il est possible d'enregistrer un signal combiné de  $\mu$ -XRF, en mode scan simultané (pour chaque pixel, un diffractogramme et un spectre de fluorescence X sont enregistrés). Cependant, l'analyse ayant lieu à l'air ambiant, il est cette fois impossible de détecter les éléments légers tels que Mg, Al, Si, ainsi que les raies M (l'élément Pb n'est pas détectable).

#### IV-1.E.2 Traitement des spectres de XRF et des diffractogrammes

Comme dans le cas des *draperies* de Léonard, les cartographies de répartition en éléments sont obtenues en déconvoluant chaque spectre de fluorescence-X à l'aide du logiciel *PyMCA*, et les images élémentaires manipulées avec le programme *DataImaging*.

Pour l'analyse DRX du blanc de plomb, deux objectifs étaient visés :

- Identification des phases composant la couche de préparation et les couleurs utilisées.
- Quantification des phases du blanc de plomb.

À partir du logiciel *PyMCA* il est possible de sélectionner sur les cartographies de DRX des zones particulières, et de dériver le diffractogramme global correspondant à ces zones. Cette procédure a été utilisée pour l'identification des phases et est résumée sur la Figure IV.12. On peut par exemple sélectionner un grain de pigment particulier et extraire le diffractogramme lui correspondant.

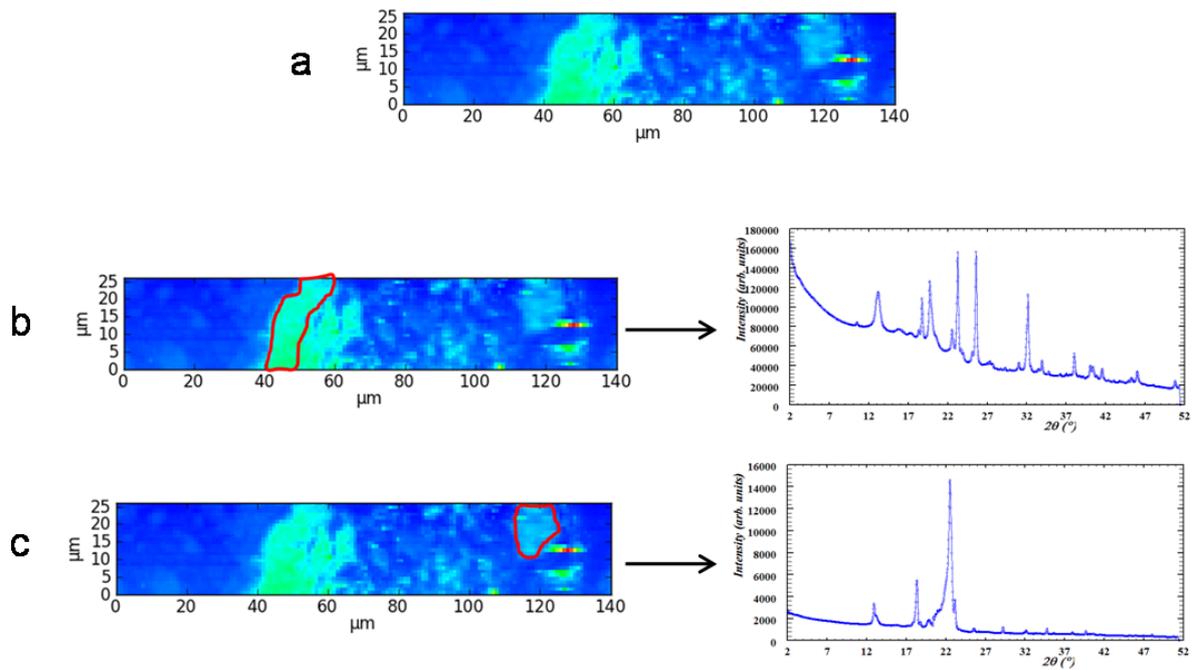


Figure IV. 12 : Procédure de sélection de différentes zones diffractantes à partir du diffractogramme global (a) : couche supérieure (b), grain particulier (c) (Échantillon H : Manteau de Saint Matthieu).

Pour la quantification des phases, il a été donc choisi de concentrer les affinements Rietveld sur les phases **HC** et **C**. Le but est de travailler sur des diffractogrammes les plus simples possibles, c'est-à-dire comportant le moins de phases minérales possibles en plus de ces deux phases d'intérêt.

Pour ce faire, il est nécessaire de considérer uniquement les zones des stratigraphies comportant ces phases. Toujours à l'aide du logiciel *PyMCA*, on a sélectionné, dans un premier temps, sur le diffractogramme total obtenu pour chaque échantillon, des régions d'intérêt (ROI) autour des positions angulaires ( $2\theta$ ) de réflexions spécifiques, cela afin d'obtenir une cartographie de présence de la matière diffractante causant leur apparition (Fig. IV.13). Pour chaque pic choisi, on obtient alors une répartition dans le plan de la stratigraphie des grains de pigment responsables de la diffraction à l'angle correspondant (Fig. IV.14). On peut alors, comme pour l'identification des phases, sélectionner soigneusement la zone en question, et extraire le diffractogramme moyen résultant. C'est sur ce diffractogramme que l'affinement de Rietveld est réalisé.

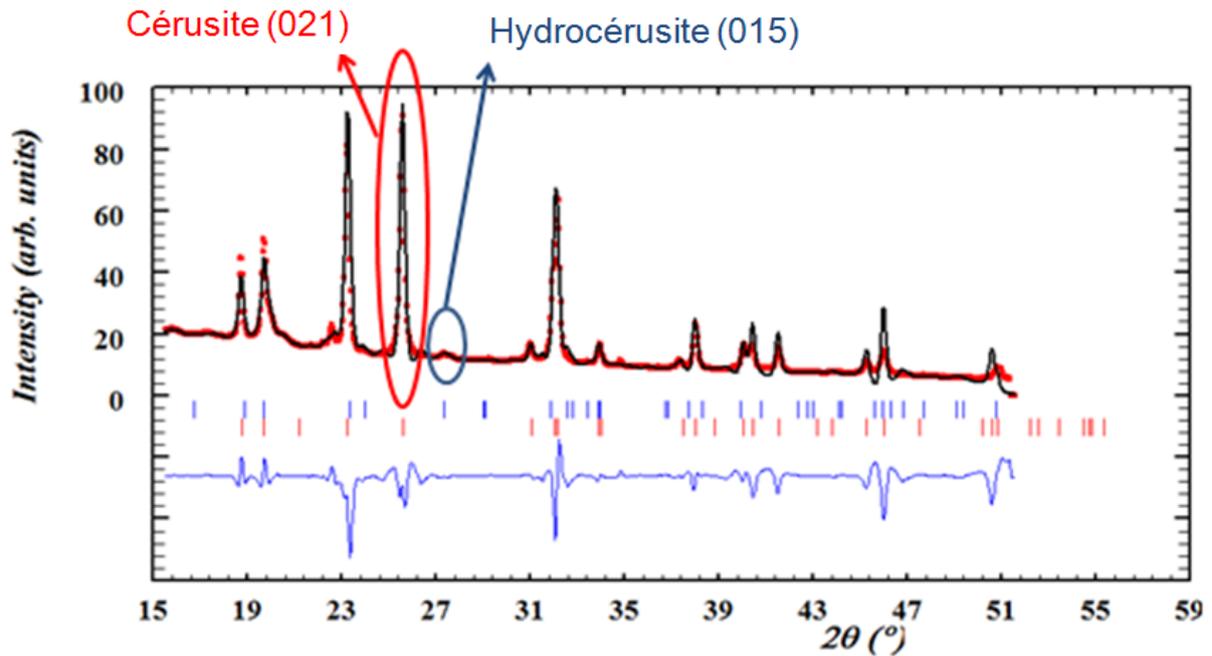


Figure IV. 13 : Diffractogramme (après affinement de Rietveld) de l'échantillon A de la Cène de Léonard de Vinci. Les pics de diffraction sélectionnés pour l'obtention des cartographies de répartition des phases cristallines HC et C sont indiqués : cérusite (021) et hydrocérusite (015).

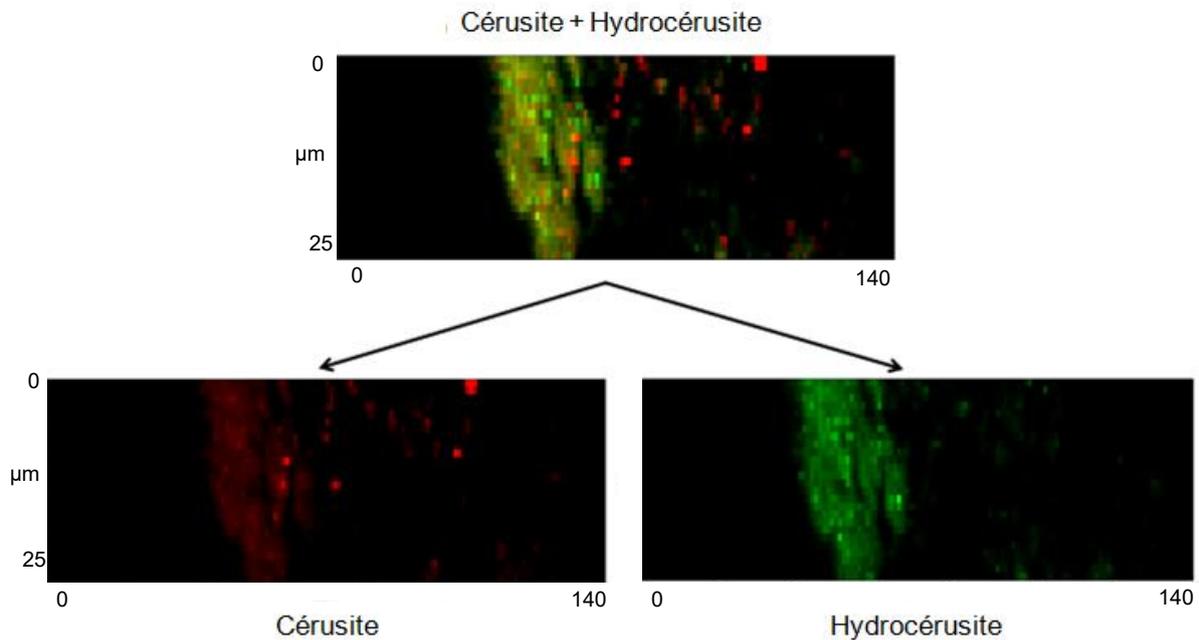


Figure IV. 14 : Visualisation de la répartition spatiale des deux phases HC et C dans l'échantillon A de la Cène de Léonard, obtenue à l'aide du logiciel PyMCA : la sélection de ROIs autour des pics indiqués en Fig. IV.13 permet l'obtention de ces cartographies.

Les conditions expérimentales de cette série de mesures ne permettent pas de s'affranchir de certaines difficultés, déjà rencontrées lors de l'analyse  $\mu$ -DRX des études de *draperies* de Léonard, et surmontées lors de l'analyse HR-XRD effectuée sur ID22 : orientations préférentielles, présence possible de cristallites massives présentant un plan réticulaire perpendiculaire au vecteur de diffusion. Pour s'affranchir au maximum de ces difficultés, il a donc été choisi ici encore d'intégrer certaines intensités (pic intense, sans recouvrement : cérusite (021) et hydrocérusite (015)) mesurées en mode Le Bail (profile matching), puis de les normaliser à partir de celles mesurées sur un mélange calibré (Fig. IV.15). Remarquons que ces limitations, comme c'était le cas pour la  $\mu$ -DRX entraînent la présence d'une incertitude plus importante que pour les mesures de HR-XRD : les pourcentages obtenus sont considérés avec une erreur de  $\pm 10$  w%.

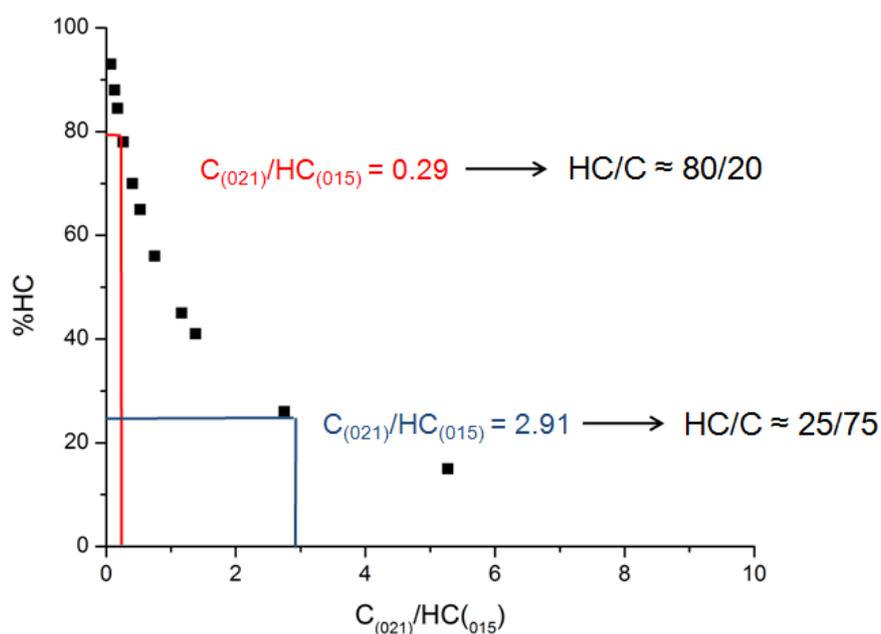


Figure IV. 15 : Procédure de quantification des phases à partir de mélanges C/HC calibrés.  
 Pour un rapport  $C_{(021)}/HC_{(015)}$  d'environ 0,29, on obtient un pourcentage d'HC de 79 ( $\pm 10$ ) w%., tandis qu'un rapport  $C_{(021)}/HC_{(015)}$  d'environ 2.9 donne un taux d'HC de 25( $\pm 10$ ) w%.

Nous avons décrit dans cette première partie du chapitre les différents développements analytiques réalisés au cours de notre travail. Ces développements visent à l'acquisition d'un ensemble de données microstructurales sur les phases du blanc de plomb le plus complet possible. Selon la nature de l'objet étudié (œuvre complète ou micro-prélèvement), il est possible de choisir la configuration d'analyse la plus adaptée. Bien entendu, dans certains cas,

les différentes configurations d'analyse ne sont pas exclusives, et peuvent être utilisées conjointement. Nous allons maintenant présenter des résultats obtenus sur le blanc de plomb d'œuvres peintes à l'aide de la DRX. Le but recherché est de proposer, à la lumière des résultats déjà obtenus dans le chapitre précédent, des explications sur les processus mis en œuvre dans le passé pour obtenir le pigment présent dans les couches de peinture aujourd'hui étudiées.

# Partie 2 : ÉTUDE STRUCTURALE DU BLANC DE PLOMB

En préambule à l'étude structurale du blanc de plomb par DRX, nous présentons ici quelques résultats obtenus sur un objet exceptionnel : la liasse Binant, un livret d'échantillons de toiles préparées au blanc de plomb daté entre 1889 et 1898, retrouvé dans l'atelier du peintre Gustave Moreau.

## IV-2.A Préambule : la liasse Binant

Binant était un des marchands de couleurs les plus renommés de Paris au XIX<sup>ème</sup> s. (Ravaud, 2014). L'entreprise de la famille Binant, dont on trouve trace à partir de 1823 dans le registre commercial de la ville était spécialisée non seulement dans la fabrication de pigments mais également de toiles pré-enduites au blanc de plomb (Roth-Meyer, 2004). En 1860, Louis-Alfred Binant acquiert un immeuble de 1700 m<sup>2</sup> au 70 de la rue Rochechouart, dans laquelle des toiles de très grandes dimensions sont préparées, avant d'être découpées puis vendues aux peintres.

La liasse Binant est un livret composé de 57 échantillons, dont la majorité est préparée au blanc de plomb : 41 toiles destinées à la peinture à l'huile, 7 à d'autres techniques de peinture ou de dessin, 9 à la peinture décorative. Ces échantillons sont reliés dans un livret à couverture de cuir portant le nom et l'adresse du fabricant (Fig. IV.16). Chacun d'entre eux, de dimension de 5 x 13,5 cm, porte une étiquette indiquant son appellation commerciale, la qualité de la toile, le nombre de couches de peinture et la couleur de la préparation. Le carnet est séparé en deux parties principales : *Toiles préparées pour la peinture à l'huile, fusain, pastel, gouache et aquarelle* et *Toiles préparées pour la peinture décorative*. Le but de notre étude était de tenter d'établir des pistes de connexion entre le vocabulaire apparaissant sur les étiquettes et la composition des matériaux employés sur les toiles.



Figure IV. 16 : La liasse Binant : Couverture et un des échantillons : Toile fine moyenne, 1 couche.

L'étude réalisée au C2RMF s'est fondée sur une combinaison de techniques non-invasives : microscopie confocale numérique équipée de capacités d'imagerie 3D, radiographie, XRF et DRX, microscope électronique à balayage avec spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX), chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Nous ne présenterons ici qu'une partie de l'ensemble des résultats obtenus, dans le but de mettre en lumière quelques pistes de réflexion utiles pour la suite de notre travail.

#### IV-2.A.1 Toiles préparées pour la peinture à l'huile

Les toiles préparées pour la peinture à l'huile représentent la plus grande partie du carnet. La diffraction des rayons X révèle que le pigment principalement utilisé dans la liasse Binant est le blanc de plomb. Des charges minérales ont également parfois été détectées : calcite  $\text{CaCO}_3$  et baryte  $\text{BaSO}_4$ .

Plusieurs des toiles du carnet sont recouvertes, comme l'indique leur appellation, de deux couches de peinture. Afin d'examiner la différence pouvant exister entre ces deux couches, des micro-prélèvements ont été réalisés, puis analysés par MEB-EDX.

Pour les toiles préparées avec une seule couche, de qualité *ordinaire*, la calcite a été détectée en quantités significatives (entre 6 et 26 w%, quantification par pointé EDX), tandis qu'elle est absente des toiles de qualité *demi-fine*, composées de blanc de plomb pur. En revanche, pour les toiles *demi-fines* préparées à deux couches, la calcite est présente, mais uniquement dans les couches inférieures (Fig. IV.17). On voit ici que l'utilisation de la charge

calcite semble être synonyme d'une qualité inférieure, ce qui est en accord avec les considérations historiques détaillées dans le premier chapitre de notre étude.

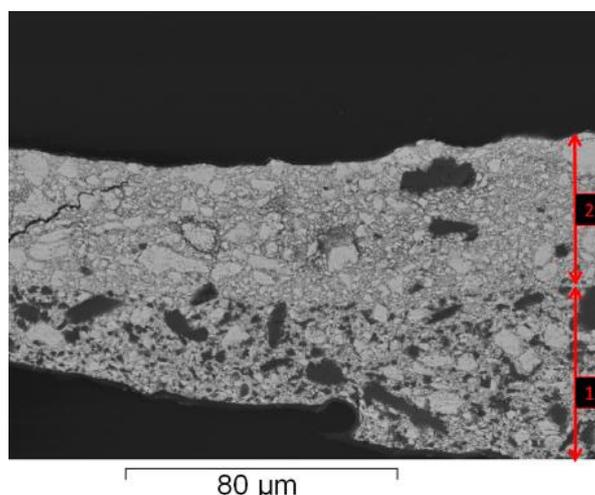


Figure IV. 17 : Image MEB de la couche de peinture de la « toile demi-fine, deux couches, ton gris ». Si les deux couches sont à base de blanc de plomb, seule la couche inférieure (1) contient de la calcite (grains noirs).

#### IV-2.A.2 Toiles préparées pour techniques spéciales et pour la peinture décorative

La même toile de lin semble avoir été utilisée pour les toiles préparées pour techniques spéciales (fusain, pastel, gouache, aquarelle). La *toile pour fusain* est recouverte d'une fine couche (environ 37 µm) de blanc de plomb pur, broyé très finement et de manière homogène. En revanche, si ce pigment a également été utilisé pour la *toile pour aquarelle* (couche d'environ 33 µm), son broyage est bien plus grossier. Un additif coloré contenant du fer et du manganèse (probablement de la terre d'ombre) a été ajouté au blanc de plomb utilisé dans la *toile pour gouache*. Du quartz a été détecté en charge de la couche de blanc de plomb (55 µm d'épaisseur) des *toiles pour pastel*: le matériau a-t-il été ajouté afin de rendre la couche de peinture plus rugueuse, pour faciliter l'abrasion des pointes de pastels ? Enfin, les deux additifs principaux du blanc de plomb, calcite et baryte, sont présents dans la fine et unique couche (26 µm) appliquée sur la *toile pour fixés*.

Les toiles préparées pour la peinture décorative présentent elles aussi des variations. La *toile plafond coton* est composée d'une épaisse couche (100 µm) de blanc de plomb pur

très finement broyé (particules de 6 µm), tandis que les *toiles plafond fil grain moyen* et *plafond bâtiment* sont chargées de calcite. La *toile gros grain, ton pierre* était particulièrement intéressante du fait de l'inscription qui l'accompagnait : *préparée à l'italienne*. Alors qu'on pouvait s'attendre à l'utilisation d'un *gesso* (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), la toile a en réalité été préparée par une couche basée majoritairement sur la calcite (80 w%) et le blanc de plomb (20 w%)

On constate donc que selon l'utilisation à laquelle la toile est destinée, elle est recouverte d'une matière picturale où le pigment blanc de plomb se retrouve sous différentes formes correspondantes à différentes qualités : pur ou chargé, broyé plus ou moins finement.

En plus d'avoir fourni de nouvelles informations sur les toiles préparées utilisées à la fin du XIX<sup>ème</sup> s., notre étude a également mis en lumière qu'une terminologie spécifique était utilisée par les fabricants, vendeurs de pigments et par les artistes, selon la qualité du pigment considéré. La liasse Binant prouve que cette qualité peut être étroitement liée à l'emploi qui va être fait de la toile par le peintre. Les premiers résultats demeurent cependant préliminaires: une analyse structurale est nécessaire pour affiner notre compréhension des qualités de blanc de plomb.

#### **IV-2.B Les études de draperies de Léonard de Vinci**

Le corpus d'analyse de cette étude est composé de cinq *études de draperies*, peintes au blanc de plomb sur une toile de lin très fine, conservées au *Département des Arts Graphiques du Musée du Louvre* (Louvre INV.2256, RF1081, RF 1082) et au *Musée des Beaux-Arts de Rennes* (Rennes 794-1-2506, Rennes 794-1-2507) (Fig. IV.18). Elles appartiennent à un ensemble plus important de 16 œuvres comparables, conservées dans diverses collections (Paris : Musée du Louvre et *Fondation Custodia*, Rennes, Florence, Berlin, Londres et collections privées). Ces études sont traditionnellement attribuées à Léonard de Vinci (1452-1519), et parfois à la sphère plus large de l'atelier du maître de Léonard, Andrea Del Verrochio (Viatte 2003 ; Christiansen 1990 ; Bambach, 2004 ; Marani, 2008). Leur date d'exécution est débattue, et placée entre 1469 et 1481.



Figure IV. 18 : Les cinq études de draperies étudiées dans le cadre notre travail : INV.2256, RF1081, RF1082 (Paris, Musée du Louvre, Département des Arts Graphiques), Rennes 794-1-2506, Rennes 794-1-2507 (Musée des beaux-arts de Rennes).

Presque monochromatiques et abstraites, les draperies constituent un exercice virtuose sur les formes et les ombres. Elles représentent une partie significative des recherches de Léonard sur les jeux d'ombres et de lumières, et aucune œuvre de cette période ne possède une telle qualité et une telle précision. Cependant, de nombreuses interrogations accompagnent le corpus. Les draperies sont caractérisées par des substrats et des pigments similaires : la diversité de nuances existant entre elles trouve son origine dans des modes différents de réalisation et dans des états d'achèvement plus ou moins avancés, plutôt que dans de réels changements de couleurs. L'attribution exacte des *études de draperies* demeure une des questions les plus difficiles du Quattrocento florentin. Ces œuvres sont très précieuses : aucun prélèvement n'est envisageable et toute analyse doit être totalement non-invasive, sans dommage.

Cette étude s'inscrit dans un travail actuellement mené au C2RMF coordonné par Bruno Mottin, portant sur les dessins de Léonard de Vinci. Elle vise à étudier les matériaux et techniques utilisés lors de la réalisation des œuvres, dans le but de différencier potentiellement les pratiques picturales employées, et d'établir dans le futur des critères d'attribution.

Les cinq draperies étudiées ont été exécutées sur des toiles de lin très fines (la mesure précise de leur épaisseur n'a pas pu être réalisée, du fait de leur fragilité). L'artiste a tout d'abord appliqué sur ces toiles une couche de préparation à base de blanc de plomb (teinte grise), jusqu'aux bords de la toile. Il a ensuite exécuté les draperies en deux tons principaux : blanc et brun foncé. Le pigment blanc utilisé est du blanc de plomb, tandis que la nature du matériau sombre est plus difficilement identifiable. Des analyses préliminaires ont montré que

les zones sombres des études ne sont pas accentuées sous illumination infrarouge, ce qui écarte les matériaux à base de carbone. Aucun vernis n'est présent à la surface des draperies. Les toiles des cinq œuvres ont été coupées puis collées sur un papier, longtemps après leur réalisation, vraisemblablement au XVII<sup>ème</sup> s. (voir le schéma de la stratigraphie en Figure IV.19).

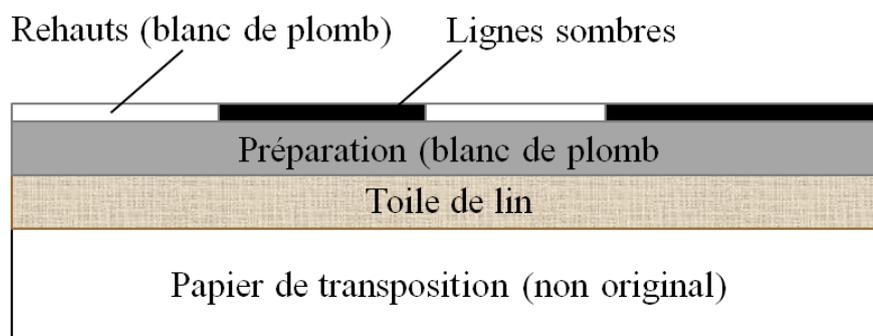


Figure IV. 19 : Schéma de la stratigraphie des études de draperies de Léonard de Vinci.

Alors que le blanc de plomb était un des pigments les plus employés à la Renaissance italienne, le *gesso* ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) était le matériau traditionnellement utilisé pour la réalisation des couches de préparation. Le blanc de plomb associé à de l'huile était réservé aux couches d'impression (*imprimatura*) et appliqué sur le *gesso* avant les couches picturales. Les draperies constituent un exemple unique d'emploi du blanc de plomb comme préparation à cette période. Le blanc de plomb constitue donc le matériau principal des compositions, et une caractérisation précise est nécessaire pour mieux en appréhender la nature.

L'analyse du blanc de plomb des draperies combine deux méthodes non-invasives : la micro-diffraction des rayons X ( $\mu$ -DRX) ponctuelle, et l'imagerie 2D par fluorescence X (Scanning Macro-XRF ou MA-XRF).

#### IV-2.B.1 Fluorescence des rayons X (XRF)

Au cours de notre travail, les éléments chimiques présents dans la composition générale aussi bien que dans les rehauts de blanc de plomb ont été cartographiés par MA-XRF et quantifiés lors d'analyses ponctuelles, avec des temps d'acquisition plus longs, donc de plus grandes statistiques permettant d'améliorer la précision et la sensibilité.

##### IV-2.B.1.a MA-XRF

Deux des *études de draperies* (Rennes 794-1-2506, Rennes 794-1-2507) ont été analysées par MA-XRF.

- Draperie Rennes 794-1-2506 (Fig. IV.20)

Le programme *PyMCA* a été utilisé afin de sélectionner les pics du plomb, du calcium et du fer, dans le but de visualiser la distribution spatiale de ces éléments. Le coefficient d'absorption massique des raies  $L_{\beta}$  du plomb ( $56,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) dans la cérusite est bien plus faible que celui des raies  $L_{\alpha}$  ( $89,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) : la profondeur analysée par les raies  $L_{\beta}$  (3 longueurs d'atténuation, soit 95% du signal :  $88 \mu\text{m}$ ) est donc presque deux fois supérieure à celle des raies  $L_{\alpha}$  ( $55 \mu\text{m}$ ). On constate que la répartition du signal des raies  $L_{\beta}$  du plomb ( $12,62 \text{ keV}$ ) est homogène sur l'ensemble de la zone scannée : une couche de blanc de plomb uniforme a été utilisée pour la couche de préparation. La distribution des raies  $L_{\alpha}$  ( $10,55 \text{ keV}$ ) permet de visualiser les rehauts de blanc de plomb utilisés en surface de l'œuvre, bien qu'ils soient très fins. La teneur en plomb est supérieure dans les rehauts par rapport à la préparation, ce qui est en accord avec l'emploi d'une couche de peinture de blanc de plomb plus épaisse pour les rehauts.

La carte de répartition de l'élément fer (Fig. IV.20.c) correspond au modelé de la draperie, et souligne l'emploi du matériau sombre décrit précédemment (les zones claires de la cartographie indiquent une haute concentration de fer). Ces cartes très contrastées permettent ainsi une vision très fine de la technique de l'artiste, qui ne peut pas être obtenue avec les techniques d'analyses classiques comme la radiographie X. Une interprétation approfondie des cartes de répartition du fer montre que cet élément est également présent en faibles quantités (traces) dans la couche préparatoire.

De même, le calcium est présent de manière uniforme sur l'ensemble de l'étude (Fig. IV.20.d). Cependant, un examen plus détaillé permet de révéler que les zones riches en fer contiennent également plus de calcium que le reste de l'œuvre.

Le phosphore n'a pas été détecté dans ces zones contenant du calcium : le noir d'os peut donc être exclu comme possible matériau utilisé.

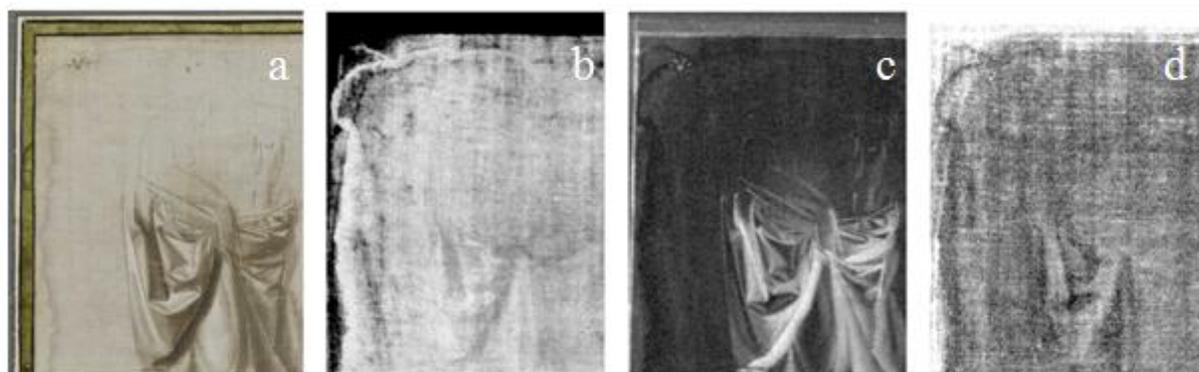


Figure IV. 20 : Draperie Rennes 794-1-2506 : (a) Photographie en lumière directe de la zone scannée (b-d) : Cartographies MA-XRF des raies Pb, La, Fe, Ca.

- Draperie Rennes 794-1-2507 (Fig. IV.21)

Les résultats obtenus pour cette draperie sont comparables à ceux de la précédente : la draperie est réalisée à partir de fins rehauts de blanc de plomb, visibles uniquement à partir de la distribution spatiale des raies  $L_{\alpha}$  du plomb. La carte de répartition du fer (Fig. IV.21.c) visualise très clairement l'exécution du modelé de la draperie par l'artiste.

Ici encore, une concentration en calcium plus élevée est présente dans les zones sombres (Fig. IV.21.d). On peut également relever que la couche préparatoire contient des concentrations de fer plus élevées que dans le cas précédent : le matériau sombre a été utilisé pour teindre la préparation.

Enfin, les rehauts contiennent bien moins de calcium que la préparation : le blanc de plomb utilisé pour ces rehauts est moins chargé en calcite que celui utilisé en préparation.

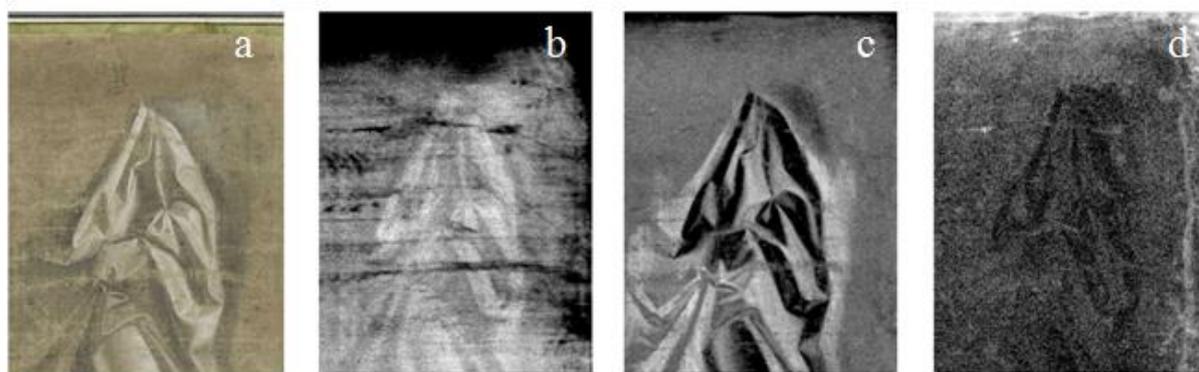


Figure IV. 21 : Draperie Rennes 794-1-2507 : (a) Photographie en lumière directe de la zone scannée (b-d) : Cartographies MA-XRF des raies Pb L $\alpha$ , Fe, Ca.

#### IV-2.B.1.b Pointés d'analyse XRF

L'ensemble des cinq draperies a été analysé par pointés XRF, en complément des cartographies (Fig. IV.22). Pour chaque draperie, plusieurs points ont été sélectionnés dans quatre zones d'intérêt : les rehauts de blanc de plomb, les zones sombres, la préparation, et – dans la mesure du possible – des petites parties de toile nue (au maximum non couvertes de pigment), sur les bords de la composition. Pour chaque élément, une valeur moyenne du nombre de coups détectés a été calculée. Comme dans le cas de la MA-XRF, les informations se dégagent à partir des tendances pour les éléments Pb, Fe, Ca.

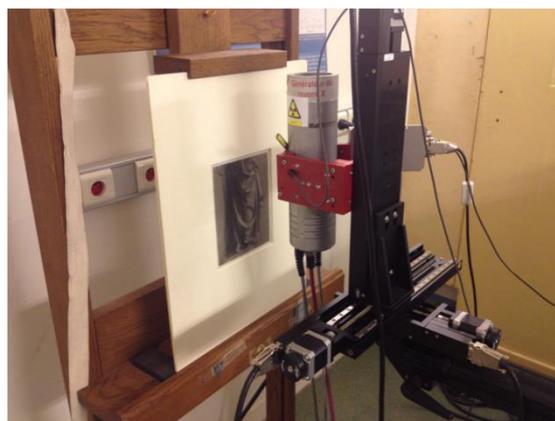


Figure IV. 22 : Étude de draperie RF1081 (Paris, Musée du Louvre, Département des Arts Graphiques), en cours d'analyse XRF au C2RMF.

Comme attendu, les analyses XRF ont révélé une concentration en plomb maximale pour les rehauts, et fortement diminuée dans les toiles (Fig. IV.23.a). Du plomb est mesuré en très faibles quantités dans les toiles nues, ce qui provient probablement du fait qu'il est impossible d'avoir accès à une fibre de lin sans contamination de blanc de plomb. Pour la

draperie RF1082, aucune partie de toile nue n'était accessible à l'analyse. De même, pour toutes les draperies, la teneur en fer est plus élevée dans les zones sombres, et cet élément apparaît à l'état de traces dans la préparation (Fig. IV.23.c).

La concentration en calcium est plus importante dans les toiles nues que dans les couches de peinture (Fig. IV.23.b). Ce résultat indique que l'essentiel du calcium mesuré provient de la toile. Cet élément est également présent dans les autres parties de la composition (préparation, zones sombres) et en beaucoup plus faible quantité dans les rehauts. Notons que le calcium détecté dans la préparation (et a fortiori dans les rehauts) ne peut pas être attribué à la toile sous-jacente, puisque la profondeur d'échappement des rayons-X du calcium dans une matrice plombifère est inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , et que la couche préparatoire a une épaisseur bien plus importante que cette valeur. A ce stade de l'étude, la raison de la présence du calcium dans les couches de peinture n'est pas élucidée.

On peut constater que la quantité de calcium dans les rehauts de Rennes 794-1-2507 est particulièrement faible par rapport aux autres draperies (Fig. IV.23.b). Il est à noter que les concentrations de fer dans ces mêmes rehauts sont plus élevées que dans les autres œuvres. (Fig. IV.23.c).

Enfin, les analyses par pointés XRF révèlent une présence de zinc dans les zones sombres. L'examen des cartographies MA-XRF montre une forte corrélation entre les concentrations de Fe et de Zn dans ces zones (Fig. IV.23.d). Une corrélation similaire est également observée pour Fe et Cu. Ainsi, l'hypothèse la plus probable quant à la nature du pigment sombre utilisé est celle d'une encre, par exemple métallo-gallique.

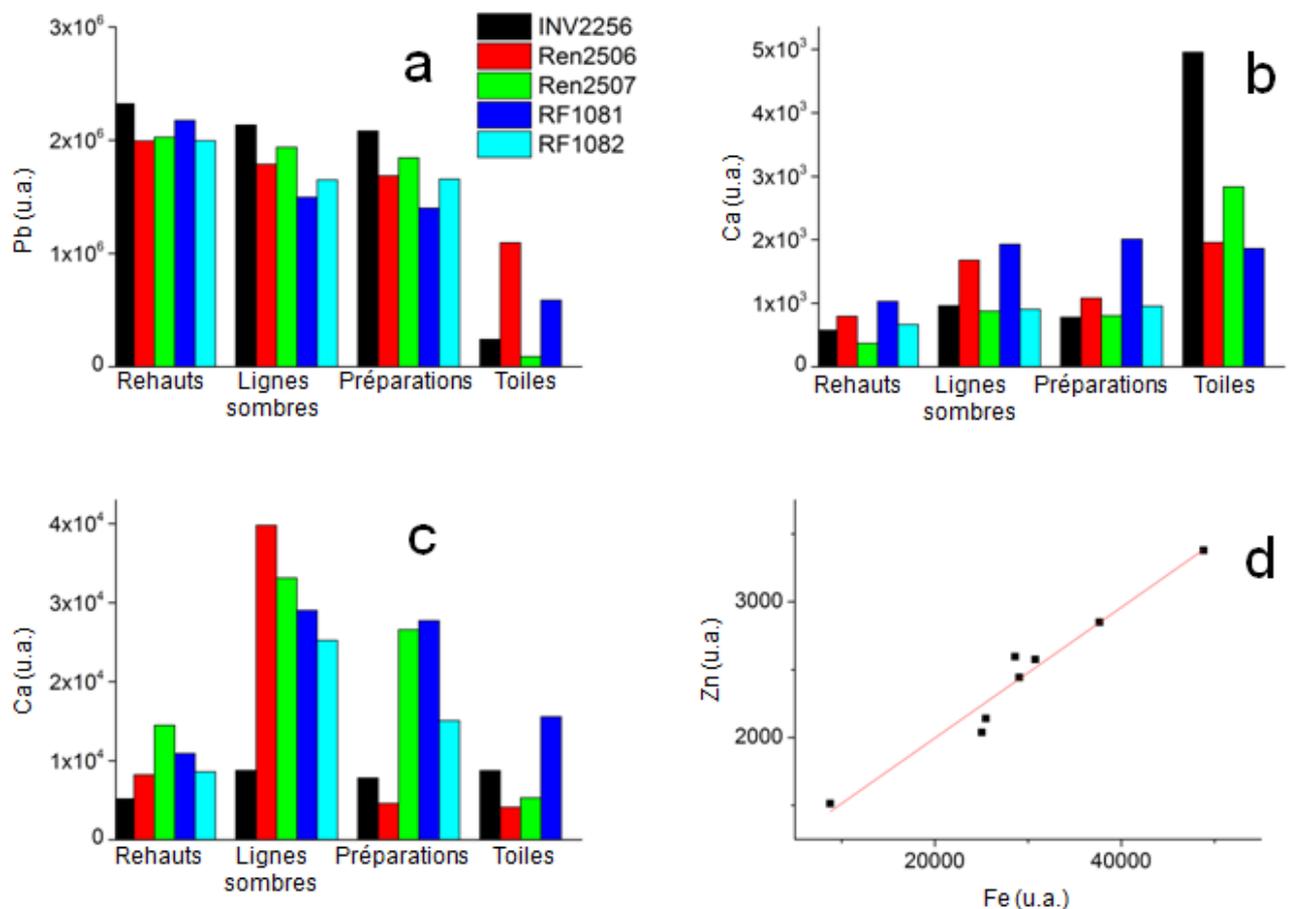


Figure IV. 23 : Teneur en cations (unités arbitraires) mesurées par pointés XRF : (a) plomb, (b) calcium, (c) fer, (d) corrélation entre les concentrations en zinc et en fer dans les zones sombres.

#### IV-2.B.2 $\mu$ -DRX de laboratoire

##### IV-2.B.2.a Cérusite et Hydrocérusite

Notons au préalable qu'aucune matière diffractante n'a pu être mise en évidence dans les zones sombres.

Les deux phases constitutives du blanc de plomb ont été détectées à la surface des œuvres, aussi bien dans les rehauts que dans la couche de préparation. Les pourcentages massiques d'hydrocérusite calculés par affinement Rietveld (*profile matching*) sont représentés sur la Fig. IV.24, pour chaque draperie, en considérant séparément la préparation et les rehauts.

Pour la draperie du Louvre INV.2256, les pourcentages d'**HC** calculés diffèrent entre la préparation et les rehauts. On obtient un taux d'environ 50 % dans la préparation. Pour les rehauts, deux d'entre eux présentent un taux d'**HC** d'environ 75 % et deux autres d'environ 60%. Ces résultats pourraient indiquer l'emploi de plusieurs qualités de blanc de plomb au sein de la composition.

Pour la draperie de Rennes 794-1-2506, les pourcentages estimés d'**HC** dans la préparation et dans les rehauts sont proches (~85 %). Le même résultat est observé pour la draperie du Louvre RF 1082, cette fois avec un pourcentage légèrement inférieur, d'environ 75 %. Ce résultat pourrait indiquer l'utilisation d'un unique pigment pour chaque étape de la réalisation de l'œuvre.

Pour la draperie de Rennes 794-1-2507, une distinction peut être faite entre la couche préparatoire et les rehauts. Le taux d'**HC** est en effet d'environ 80 % dans la préparation et seulement d'environ 60 % dans les rehauts. Cette différence pourrait ici encore être expliquée par l'utilisation de deux qualités de pigments différentes pour la réalisation de la draperie, peut-être à deux étapes distinctes de l'exécution : une fois la toile couverte par une couche de préparation, l'artiste aurait utilisé un blanc de plomb différent pour modeler les reliefs du drapé. La composition minérale de la draperie du Louvre RF 1081 présente des similarités avec celle de Rennes 794-1-2507.

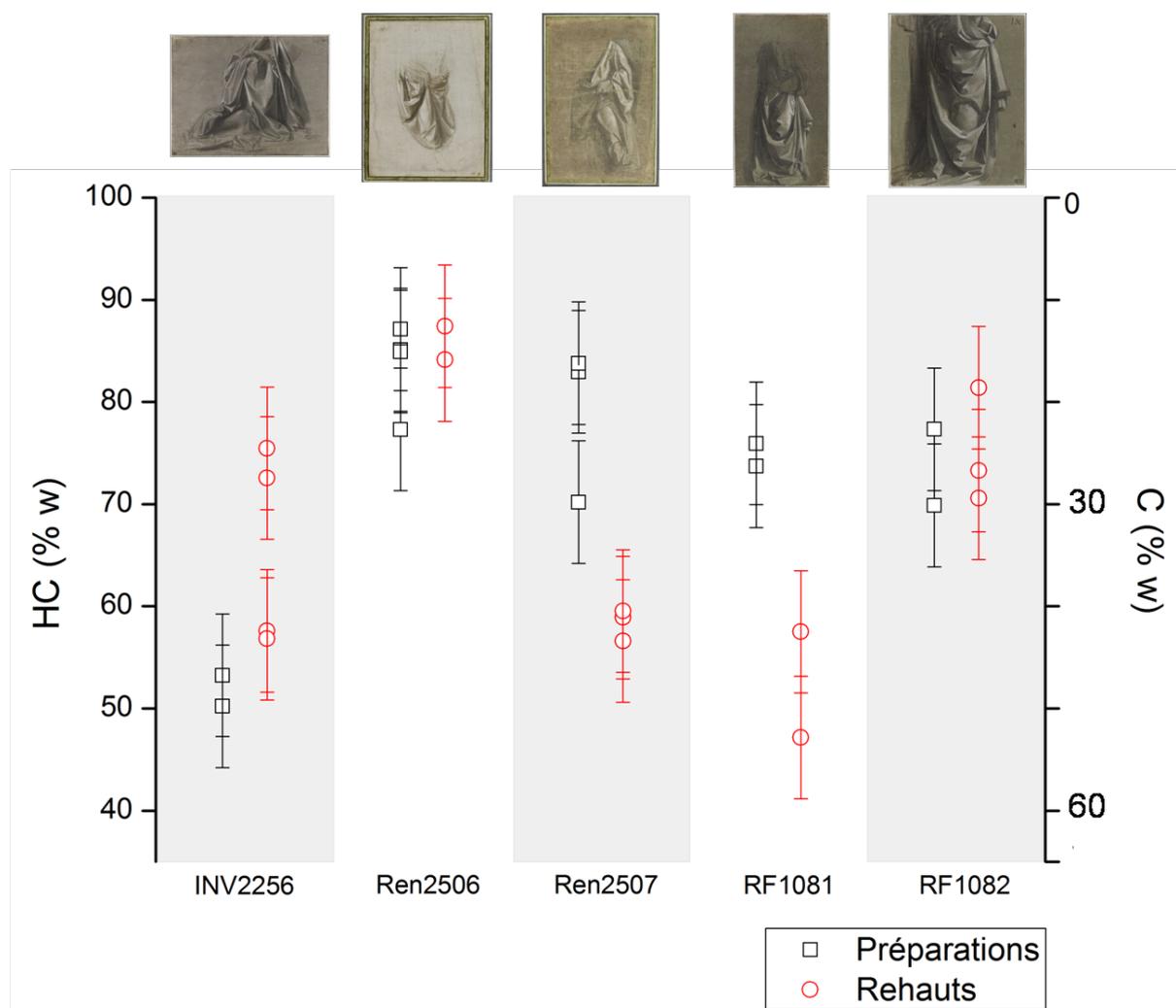


Figure IV. 24 : Teneurs d'hydrocérusite (HC/(C+HC) w% dans les couches de préparation et les rehauts des 5 draperies étudiées par  $\mu$ -DRX, calculées via analyse Rietveld.

En conclusion, malgré le nombre limité de mesures (dû au temps restreint accordé pour l'analyse de ces œuvres prestigieuses), et de draperies étudiées, les résultats obtenus suggèrent des tendances générales : la plupart des draperies (à l'exception de INV.2256) possèdent des couches de préparation riches en **HC** (> 70 w%). Dans presque tous les cas **HC** > 50 w%.

Afin de confirmer ces tendances, il serait intéressant d'étendre le corpus d'analyse : d'une part à d'autres études de draperies attribuées à Léonard (par exemple à l'intégralité du corpus conservé au Musée du Louvre), d'autre part au blanc de plomb d'œuvres réalisées à la même période, par exemple des peintures de chevalet.

#### *IV-2.B.2.b Calcite*

La présence de calcium mise en évidence par XRF pose la question de la forme sous laquelle cet élément est présent dans les œuvres étudiées. Cet élément peut être associé aux fibres de lin de la toile, ou au blanc de plomb, en tant qu'élément trace ou en tant que charge minérale, probablement de la calcite  $\text{CaCO}_3$ .

Pour la draperie du Louvre INV.2256, l'analyse DRX n'a pas permis de mettre en évidence la présence de calcite dans la composition. Cependant, il a été possible de positionner l'œuvre d'une manière telle que le faisceau de rayons X atteigne une petite partie du bord de la toile, non totalement recouverte de blanc de plomb. À ce point d'analyse, de la calcite a été détectée. Ce résultat prouve que cette phase cristalline est directement associée à la toile. La présence de la calcite pourrait ainsi résulter d'une addition sous forme d'un revêtement étendu sur la toile nue, peut-être dans le but de la blanchir.

Dans plusieurs draperies (Rennes 794-1-2506, Rennes 794-1-2507, Louvre RF 1081, Louvre RF 1082), de faibles quantités de calcite ont été détectées dans la matière picturale. Le résultat permet de démontrer l'utilisation de différentes qualités de blanc de plomb pour les différentes œuvres. En effet, on peut supposer comme nous l'avons expliqué dans le premier chapitre qu'un pigment comportant une charge de calcite était considéré comme de qualité inférieure, et était donc vendu à un prix inférieur à un blanc de plomb pur. Les pourcentages massiques de calcite estimés sont faibles dans l'ensemble des draperies (< 10 w%), ce qui correspond à moins de 20 % du volume global du pigment utilisé, en considérant la densité des trois phases cristallines considérées. Ainsi, l'utilisation la charge de calcite ne représente qu'une faible part dans le pigment blanc, et on peut s'interroger sur les propriétés particulières du mélange recherchées par l'artiste.

Pour les draperies du Louvre RF 1081 et RF 1082, la calcite a été détectée aussi bien dans les rehauts que dans la couche de préparation. Le résultat ne permet donc pas de discriminer plusieurs qualités de blanc de plomb au sein des deux draperies, mais suggère qu'un pigment de coût plus faible a pu être utilisé indifféremment pour les diverses parties de la composition.

Pour la draperie de Rennes 794-1-2506, la présence de calcite dans les zones couvertes par la couche de préparation est à considérer avec précaution : l'usure de cette couche pourrait être susceptible de faire apparaître la toile qu'elle recouvre normalement, qui pourrait, elle, contenir de la calcite (comme observé pour la draperie du Louvre INV.2256). Quoiqu'il en soit, la présence de calcite dans les rehauts (d'épaisseur très vraisemblablement supérieure à 10  $\mu\text{m}$ ) est la preuve de l'existence de cette matière de charge dans le blanc de plomb, étant donné qu'en considérant l'angle de diffraction (environ 15°) et le coefficient d'absorption linéaire moyen pour une matrice de blanc de plomb, on peut estimer à moins de 3  $\mu\text{m}$  la profondeur maximale sondée par DRX.

Pour la draperie de Rennes 794-1-2507, aucune calcite n'a été détectée par DRX dans les rehauts, ce qui est en accord avec les mesures de XRF : le calcium n'est présent qu'à l'état de traces. Cependant, des quantités faibles de calcite ont été mesurées par DRX dans la couche de préparation : cette phase est présente comme charge dans le pigment employé lors de la réalisation de cette couche. Le résultat est en accord avec une utilisation qu'un peintre pourrait faire de ses matériaux : le meilleur pigment à sa disposition aurait été un choix naturel pour les rehauts, puisque ceux-ci constituent l'élément clef de la composition picturale. A l'inverse, un pigment moins cher, de moindre qualité, aurait été préféré pour recouvrir l'entièreté de la toile avant emploi. De plus, ce résultat renforce l'idée développée lors de l'examen des ratios **HC:C** que deux blancs de plomb différents avaient été utilisés au sein de cette draperie.

En conclusion, en l'absence de disparités marquées dans le rapport **HC:C**, la présence de calcite dans les couches de peinture de certaines *études de draperies* pourrait constituer un intéressant critère de distinction.

### **Conclusion partielle**

Plusieurs qualités de blanc de plomb sont présentes dans les études de draperies, parfois au sein d'une même œuvre. Ces qualités sont employées selon une intention bien définie de l'artiste, par exemple en fonction des différentes parties de sa composition. La charge calcite apparaît comme un critère de qualité intéressant.

Cette étude préliminaire des draperies de Léonard de Vinci a mis en lumière la capacité de la  $\mu$ -DRX de laboratoire à fournir des informations précieuses sur les diverses qualités de blanc de plomb, en travaillant directement sur les œuvres, sans avoir recours à des prélèvements (Gonzalez, 2015). Néanmoins, les artefacts de la méthode employée, décrites dans la première partie de ce chapitre, limitent la précision des mesures. Cette amélioration est apportée par l'utilisation du rayonnement Synchrotron.

## **IV-2.C Analyse d'échantillons prélevés sur des échantillons d'œuvres peintes du XIII<sup>ème</sup> au XX<sup>ème</sup> s. par diffraction des rayons X Haute-Résolution Synchrotron (HR-XRD)**

### **IV-2.C.1 Corpus analysé**

Le premier corpus d'analyse que nous avons sélectionné visait à permettre une vue d'ensemble de l'utilisation du blanc de plomb en peinture de chevalet, sur une période s'étendant du XIV<sup>ème</sup> s. à la fin du XIX<sup>ème</sup> s. Dans un second temps, les échantillons étaient tous issus d'un corpus beaucoup plus homogène, puisque seules des peintures réalisées lors de la Renaissance italienne étaient choisies (Tableau IV.1).

	<b>Artiste</b>	<b>Œuvre</b>	<b>N° C2RMF</b>	<b>Emplacement prélèvement</b>	<b>Label</b>
1	Giotto (1266/76-1337)	<i>Crucifix</i> (c. 1315)	F15613	couche	Giotto
2	Maitre de 1333 (actif c. 1325-135)	<i>Retable</i> (1333)	F2982	couche	Maitre1333
3	Scolaio di Giovanni (1370-1434)	<i>Vierge d'humilité</i>	F2418	couche	di Giovanni
4	Giovanni da Camerino Boccati (1420-1480)	<i>Vierge à l'enfant et concert d'anges</i> (1463-1480)	F288	couche	Boccati
5	Mantegna (c.1431-1506)	<i>Saint Sébastien</i> (1480)	F3801	couche	Mantegna
6	Botticelli (1444/45-1510)	<i>La Vierge et l'enfant avec un ange</i> (c. 1490)	F389	couche	Botticelli 1
7	Botticelli (1444/45-1510)	<i>La Vierge et l'Enfant soutenu par un ange</i> (c. 1467-1510)	F391 - MPR4935	couche	Botticelli 2
8	Botticelli (1444/45-1510)	<i>La Vierge à l'enfant</i> (1444/45-1510)	F20171-F389	couche	Botticelli 3
9	Leonard de Vinci (1452-1519)	<i>La Belle Ferronnière</i> (1495-1497)	F5967	préparation	Leonardo 1
10	Leonard de Vinci (1452-1519)	<i>La Joconde</i> (1503/06)	F5968	préparation	Leonardo 2
11	Leonard de Vinci (1452-1519)	<i>La Vierge, l'enfant Jésus et sainte Anne</i> (c. 1508/10)	F5960	couche	Leonardo 3-a
12	Leonard de Vinci (1452-1519)	<i>La Vierge, l'enfant Jésus et sainte Anne</i> (c. 1508/10)	F5960	couche	Leonardo 3-b
13	Leonard de Vinci (1452-1519)	<i>La Vierge, l'enfant Jésus et sainte Anne</i> (c. 1508/10)	F5950	impritura	Leonardo 3-c
14	Bartolo di Fredi (1475/80-1528)	<i>Retable de la Trinité – La Visitation</i> (c.1353-1410)	F114	couche	di Fredi
15	Grünwald (1475/80-1528)	<i>Retable d'Issenheim</i> (c.1512-1516)	F1938	couche	Grünwald
16	Lotto (1480-1557)	<i>Le portement de croix</i> (1526)	F3710	couche	Lotto 1-a
17	Lotto (1480-1557)	<i>Le portement de croix</i> (1526)	F3710	couche	Lotto 1-b
18	Raphaël (1483-1520)	<i>La Belle Jardinière</i> (c. 1507-1508)	F4731	couche	Raffaello 1
19	Raphaël (1483-1520)	<i>Portrait de l'artiste avec un ami</i> (c. 1519)	F4722	couche	Raffaello 2
20	Raphaël (1483-1520)	<i>La Grande Sainte Famille</i> (1518)	F14434	couche	Raffaello 3
21	Bronzino (1503-1572)	<i>Sainte Famille</i> (c. 1550)	F543	couche	Bronzino
22	Parmesan	<i>Portrait de jeune homme</i>	F4407	couche	Parmigianino

	(1503-1540)	(c.1520-1530)			1-a
23	Parmesan (1503-1540)	<i>Portrait de jeune homme</i> (c.1520-1530)	F4407	impritura	Parmigianino 1-b
24	Tintoret (1518-1594)	<i>Le Paradis</i> (1579/80)	F7410	couche	Tintoretto
25	Goya (1746-1828)	<i>Portrait de la Solana</i> (1794- 1795)	F2982	couche	Goya 1
26	Goya (1746-1828)	<i>Grande Marquise de Santa Cruz</i> (1798-1799)	F2980	couche	Goya 2
27	contemporain Goya	<i>Dernière communion de San José de Calasanz</i> (1819)	F13011	préparation	Goya 3-a
28	contemporain Goya	<i>Dernière communion de San José de Calasanz</i> (1819)	F13011	couche	Goya 3-b
29	Monet (1840-1926)	<i>La cathédrale de Rouen. Le portail et la tour Saint- Romain, plein soleil. Harmonie bleu et or</i> (1893)	RF2002	préparation	Monet 1a
30	Monet (1840-1926)	<i>La cathédrale de Rouen</i> (1893)	RF2002	préparation	Monet 1b
31	Monet (1840-1926)	<i>La cathédrale de Rouen</i> (1893)	RF2002	transposition	Monet 1c
32	Monet (1840-1926)	<i>La cathédrale de Rouen. Le portail, soleil matinal. Harmonie bleue</i> (1893)	RF2000	préparation	Monet 2
33	Van Gogh (1853-1890)	<i>Le jardin à Auvers</i> (1853-1890)	F13477	préparation	Van Gogh 1
34	Van Gogh (1853-1890)	<i>Portrait de l'artiste</i> (1889)	F12857	préparation	Van Gogh 2

Tableau IV. 1 : Corpus des échantillons analysés sur la ligne ID22 de l'ESRF  
(classification chronologique).

## IV-2.C.2 Résultats

### IV-2.C.2.a *Morphologie des cristallites*

Lorsque la quantité de matière diffractante est suffisante (généralement pour des échantillons de taille supérieures à 100  $\mu\text{m}$ ), des diffractogrammes de haute qualité ont été obtenus. Dans ces cas, l'affinement de Rietveld a permis de tenter la modélisation d'une cristallite moyenne pour les deux phases **HC** et **C**, en se fondant sur l'élargissement anisotrope. La première constatation est que les formes des particules sont en accord avec les modèles attendus pour les deux phases (forme en rhomboèdre allongé pour **C** et de plaquettes hexagonales pour **HC**). Une mesure est considérée fiable (à partir d'une largeur à mi-hauteur du pic instrumental ( $\text{LaB}_6$ ) de  $0,004^\circ$  à  $2\theta = 10^\circ$ ) uniquement dans le cas d'un élargissement suffisant ( $> 50\%$ ), c'est-à-dire lorsque les cristallites présentent une taille inférieure à 1.5  $\mu\text{m}$ . Les valeurs précises étaient souvent estimées être au-delà de cette limite, en particulier pour la cérusite et pour le plan basal de l'hydrocérusite, de ce fait, une estimation complète de la microstructure ne peut être réalisée que dans le cas où le blanc de plomb analysé est composé de cristallites de petites tailles, comme dans le cas de *La Vierge, l'Enfant Jésus et Sainte Anne* (1503-1519) de Léonard de Vinci (Fig. IV.25). En conséquence, l'aperçu des tailles moyennes des cristallites est fondé uniquement sur l'épaisseur des plaquettes d'hydrocérusite ( $l_c$ ).

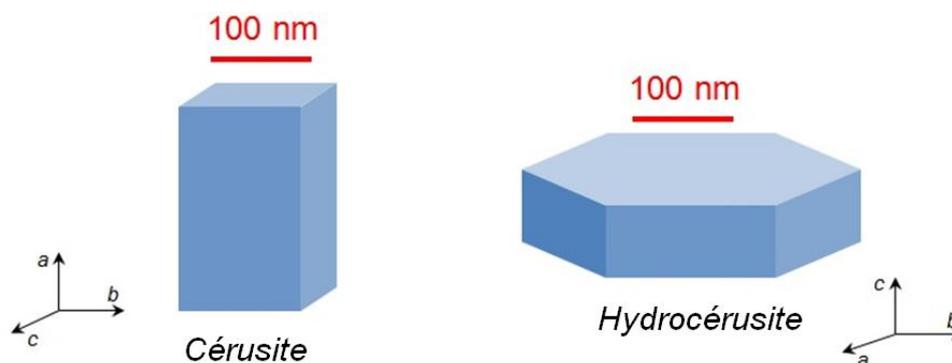


Figure IV. 25 : Dimensions moyennes ( $\pm 30$  nm est.) des cristallites de C et HC, obtenues après analyse Rietveld de l'échantillon prélevé sur le tableau *La Vierge, l'Enfant Jésus et Sainte Anne* (1503-1519) de Léonard de Vinci.

Ces caractérisations à l'échelle nanométrique sont inédites pour le pigment blanc de plomb : des cristallites possédant des tailles de cet ordre de grandeur ayant naturellement tendance à s'agglomérer au sein d'une couche de peinture, et étant ainsi impossibles à

observer à l'aide des méthodes d'imagerie classique, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats obtenus peuvent être répartis dans deux très larges groupes temporels : l'époque moderne (s'étendant de la fin du Moyen Âge à la fin du XVI<sup>ème</sup> s.), et l'époque contemporaine (à partir de la fin du XVIII<sup>ème</sup> s.) (Fig. IV.26).

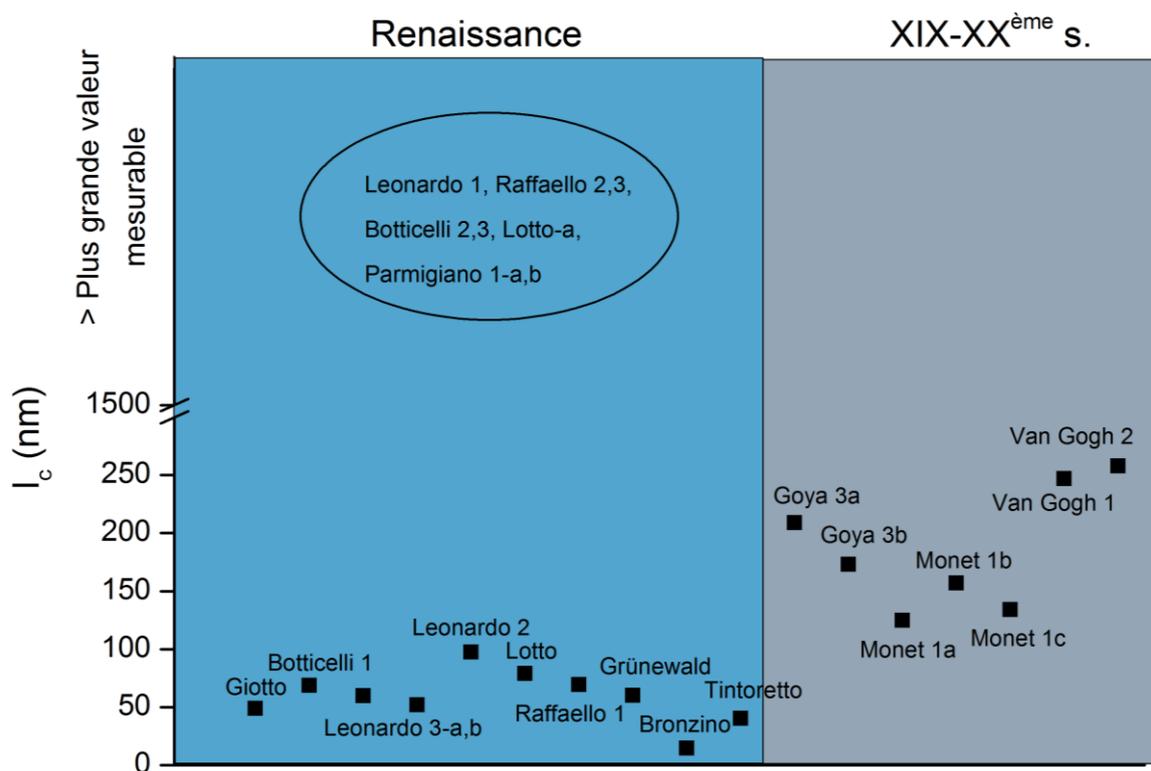


Figure IV. 26 : Dimensions moyennes des cristallites d'hydrocérusite selon la direction c. Les résultats sont distribués dans deux groupes chronologiques : échantillons prélevés dans des œuvres peintes de la Renaissance, et des XIX<sup>ème</sup>-XX<sup>ème</sup> s. Un groupe d'échantillons de la Renaissance présente des longueurs  $l_c$  supérieures à la plus grande valeur mesurable (environ 1500 nm).

La première constatation est que pour les blancs de plomb synthétisés du XIV<sup>ème</sup> au XIX<sup>ème</sup> s., la taille des particules semble obéir à une distribution bimodale : un groupe d'échantillons présentant des tailles inférieures à 150 nm, l'autre des tailles supérieures à la plus grande valeur mesurable (> 1500 nm). La seconde constatation est que les blancs de plomb synthétisés à partir du XIX<sup>ème</sup> s. sont composés de cristallites de taille supérieure au premier groupe de l'époque moderne, mais inférieures au deuxième groupe.

Donner une explication à ces tendances est difficile, mais des pistes de réflexion peuvent être proposées. En ce qui concerne la Renaissance, on peut affirmer avec certitude que la totalité des blancs de plomb analysés ont été obtenus à l'aide du procédé d'empilement, unique voie de synthèse alors maîtrisée. La présence de deux groupes de taille pourrait ainsi trouver son origine dans des conditions de synthèses variables : au sein même de l'empilement, le phénomène de corrosion peut être sujet à de multiples variations (température, pression de CO<sub>2</sub>...) qui expliqueraient alors la formation de particules de taille différente.

Une autre explication est le recours à des procédés post-synthèse sur le produit obtenu par corrosion. On a vu dans le troisième chapitre de la thèse qu'une chauffe du blanc de plomb en milieu aqueux entraînait la formation de cristallites d'hydrocérusite de tailles très importante : une telle opération pourrait ainsi expliquer les tailles détectées par HR-XRD.

En ce qui concerne le XIX<sup>ème</sup> s., le procédé d'empilement n'est plus l'unique voie de synthèse possiblement utilisée. L'augmentation des tailles par rapport au premier groupe de l'époque moderne observée peut trouver sa source dans l'emploi de nouvelles méthodes de production (par exemple par précipitation). D'autre part, le procédé d'empilement n'avait pas pour autant été complètement délaissé à cette époque, et de nombreuses usines de blanc de plomb l'employaient toujours : on peut supposer qu'un meilleur contrôle des conditions de corrosion (température mesurée avec précision, circulation améliorée du flux d'air dans l'empilement...) est à l'origine de l'augmentation de taille observée. Enfin, le simple lavage intense et prolongé du pigment à l'eau, procédé quasi-systématiquement utilisé pourrait être susceptible d'induire une telle croissance des cristallites.

### **Conclusion partielle**

Les dimensions des cristallites de blanc de plomb suivent des tendances bien définies. Les dimensions peuvent être connectées aux procédés de synthèse ou post-synthèse.

#### IV-2.C.2.b Quantification des phases cristallines

Les ratios **HC**/(**C**+**HC**) mesurés sur les échantillons de peinture sont reportés sur la Figure IV.28. La représentativité de ces mesures a été vérifiée sur deux échantillons prélevés sur la même couche picturale d'une peinture, à deux emplacements éloignés de la composition. Les deux échantillons (Léonardo 2-a et Léonardo 2-b dans la Fig. IV.27) présentent ainsi des compositions très homogènes (~30% **HC**, ~70% **C**). Aucune corrélation évidente entre le ratio **HC**:**C** et les morphologies de cristallites n'a pu être mise en évidence.



Figure IV. 27 : Emplacement des deux  $\mu$ -prélèvements réalisés dans les couches picturales de *La Vierge, l'Enfant Jésus et Sainte Anne* (1503-1519).

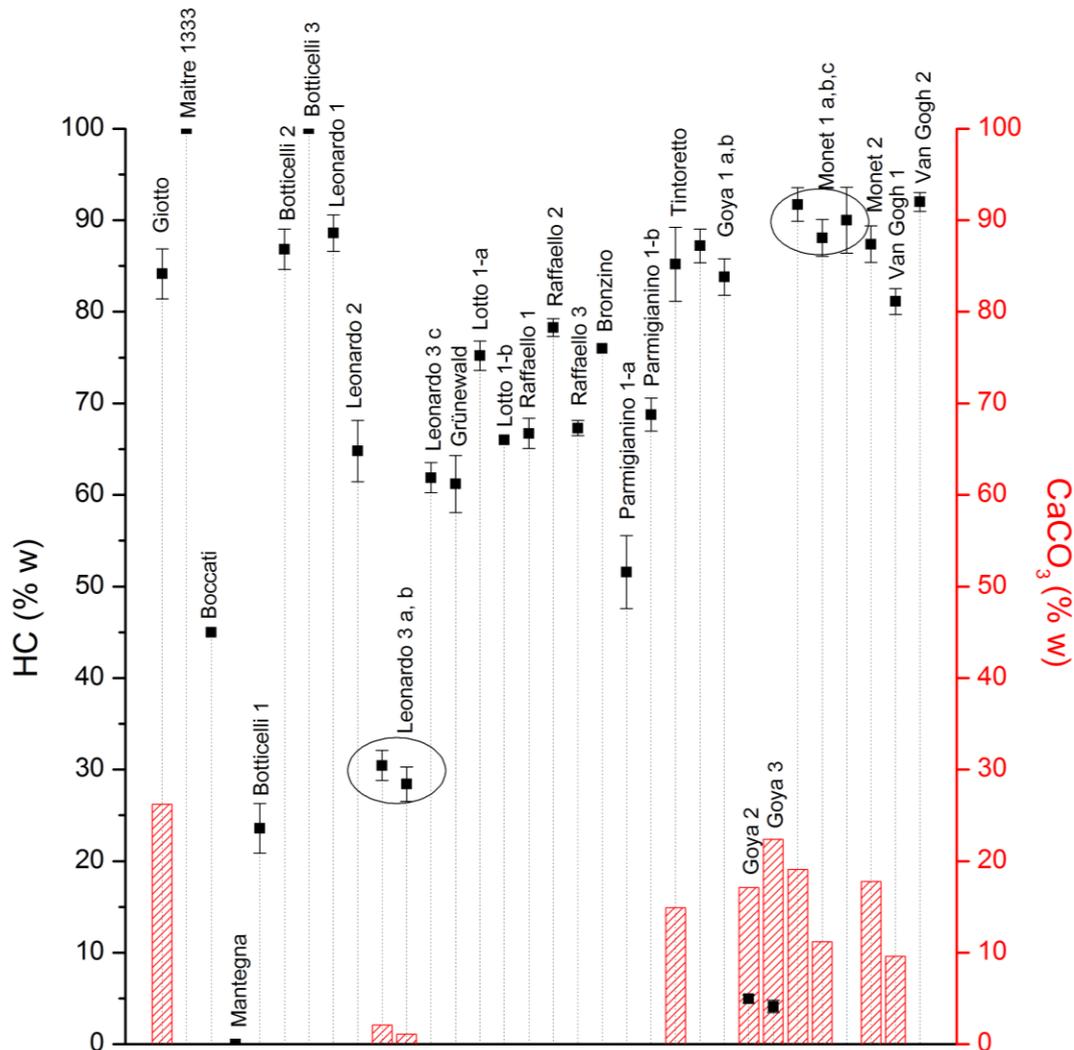


Figure IV. 28 : Résultats obtenus sur le corpus d'œuvres étudiées par HR-XRD et affinement Rietveld : pourcentages massiques d'hydrocérusite HC/(C+HC) (points noirs) et de calcite (barres rouges).

Les résultats obtenus permettent d'établir plusieurs constatations :

- Du XIV<sup>ème</sup> s. jusqu'au XIX<sup>ème</sup> s., une grande majorité de blancs de plomb présentent une composition chimique riche en **HC** (**HC:C** compris entre 60:40 et 80:20 w%). Cette tendance est particulièrement frappante du fait de sa permanence dans le temps.
- Les blancs de plomb produits au XX<sup>ème</sup> s. sont tous très riches en hydrocérusite (**HC:C** > 80:20 w%).
- Deux échantillons sont composés à 100% d'hydrocérusite

- Un faible nombre d'échantillons (8 sur 34) présentent un ratio **HC:C** inversé, c'est-à-dire riche en cérusite.
- La calcite  $\text{CaCO}_3$  est fréquemment présente comme charge du blanc de plomb, parfois en quantité très importante ( $> 20\%$  massique de  $\text{CaCO}_3$ ).

Ces constatations établies, nous avons essayé d'apporter des explications aux tendances observées. Ces explications reposent principalement sur les résultats décrits au chapitre III de ce travail, plus particulièrement dans le tableau III.3 (p. 133).

*(i) Ratios des phases cristallines HC:C compris entre 60:40 et 80:20 w%*

La permanence dans le temps des ratios **HC:C** situés entre 60:40 et 80:20 w%. nous incite à lier les échantillons présentant un tel ratio au procédé de synthèse par corrosion du plomb (procédé d'empilement), comme on l'a vu unique procédé de synthèse jusqu'au XIX<sup>ème</sup> s. On peut supposer que dans les conditions classiques de synthèse, notamment des temps de réaction relativement fixés, de tels ratios soient obtenus de manière contrôlée. Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent avec la simulation de vieillissements en enceinte, une évolution du ratio **HC:C** au sein même de la couche est pour l'instant écartée.

*(ii) Ratios HC:C supérieurs à 80:20 w%*

Au XX<sup>ème</sup> s., les taux d'**HC** mesurés sont très élevés ( $> 80:20\%$  pour Monet, Van Gogh). Nous avons vu qu'à cette période, le procédé d'empilement cohabite avec des voies de synthèse nouvelles (notamment par précipitation). On peut supposer que ces nouvelles méthodes de production résultent en un pigment particulièrement riche en **HC**. Nous avons également vu au chapitre précédent que dans le cas d'un procédé « classique » d'empilement, si le pigment est gratté des plaques de plomb métallique peu de temps après le début de la corrosion, il n'a pas le temps de se charger en **C**. On peut alors proposer cette explication : alors que la demande en blanc de plomb est particulièrement élevée au XX<sup>ème</sup> s., les cadences de production sont de plus en plus accélérées, et les temps de corrosion réduits au maximum. Ceci mène à la synthèse de pigments pauvres en **C**. Enfin, la plupart des écrits portant sur la synthèse de la céruse à partir du XIX<sup>ème</sup> s. (cités au chapitre I) mentionnent des lavages très soigneux du pigment : cette hypothèse doit également être prise en compte pour expliquer le fort taux d'**HC** mesuré.

*(iii) Ratios HC:C de 100:0 w%*

Notons également l'existence de deux échantillons composés à 100 % d'hydrocérusite (Maitre 1333 et Botticelli 3). Au vu des expériences de reconstitution de la synthèse traditionnelle du blanc de plomb, deux hypothèses sont possibles.

La première est que ce blanc de plomb est issu d'une synthèse très brève. Dans ces conditions, la transformation  $\mathbf{HC} \rightarrow \mathbf{C}$  n'a pas le temps de se produire. Cependant, une telle hypothèse est peu probable : il semble difficile d'obtenir un pigment uniquement composé d' $\mathbf{HC}$  par corrosion du plomb métallique. En effet, nous avons vu au chapitre III que la condition pour obtenir un tel pigment est que le produit ne se sépare pas des plaques : à ce stade, il est très difficile de séparer la matière corrodée du plomb métallique.

La seconde hypothèse est l'utilisation d'un procédé post-synthèse. À partir des reconstitutions de ces procédés présentées dans le chapitre précédent de notre travail, nous pouvons supposer qu'une telle composition soit le résultat d'une chauffe du pigment en milieu aqueux. Une telle chauffe favoriserait non seulement la formation d'hydrocérusite mais également la présence de cristallites de taille importante, ce qui est cohérent avec les résultats présentés au paragraphe précédent (les dimensions des cristallites d'hydrocérusite de ces deux échantillons sont supérieures à la plus grande taille détectable).

*(iv) Ratios HC:C inférieurs à 50:50 w%*

En ce qui concerne les échantillons riches en cérusite (on peut notamment constater qu'un échantillon (Mantegna) est uniquement composé de cérusite), deux hypothèses nous semblent ici s'imposer.

La première est que l'enrichissement en cérusite ait lieu au moment de la synthèse : comme on l'a vu dans le chapitre précédent, la transformation  $\mathbf{HC} \rightarrow \mathbf{C}$  peut survenir comme dernière étape de la corrosion du plomb métallique. Après formation d'hydrocérusite en présence de vapeurs d'acide acétique, cette phase peut se transformer au contact de  $\text{CO}_2$  en cérusite. Il est ainsi possible d'imaginer qu'une synthèse par procédé d'empilement dont le déroulement normal soit bouleversé (par exemple par un apport très important de dioxyde de carbone, ou par corrosion prolongée après séparation de l'hydrocérusite du plomb) résulte en

un pigment constitué d'un ratio **HC:C** < 50:50 w%. De même, nous avons également montré que si la source de CO<sub>2</sub> se tarit au sein de l'empilement, les vapeurs d'acide acétique vont attaquer préférentiellement l'**HC**, résultant en un pigment riche en **C**

La deuxième hypothèse est qu'un traitement post-synthèse réalisé en milieu acide ait pu entraîner l'apparition de cérusite, décalant ainsi le ratio « classique » vers un taux de cérusite supérieur au taux d'hydrocérusite. La reconstitution de ces procédés (broyage ou lavage en présence d'acide), également présentée au chapitre précédent, a confirmé que de tels traitements pouvaient entraîner ce décalage. Concernant la qualité du pigment employé, on peut s'interroger sur la possibilité de considérer le pourcentage de cérusite d'un blanc de plomb comme marqueur potentiel de qualité, que cette dernière soit supérieure ou inférieure. En effet, un traitement acide, comme on l'a vu dans le premier chapitre de ce travail, était probablement souvent employé dans le but de nettoyer le blanc de plomb juste synthétisé, en dissolvant par exemple les particules de plomb métallique non corrodés. On peut alors imaginer qu'un blanc de plomb particulièrement sale était traité en milieu acide, pour le blanchir et le rendre présentable à la vente. Un tel pigment traité était-il ainsi considéré comme de haute qualité, du fait de la sophistication plus importante de sa synthèse, et de son aspect plus propre ?

Il est frappant de constater que les échantillons riches en cérusite sont rares. Si on se place dans le cadre de la première hypothèse (enrichissement en **C** au moment de la synthèse), cela signifie que la manufacture du pigment était particulièrement bien contrôlée, de sorte qu'aucun des deux réactifs (CO<sub>2</sub> ou acide acétique) ne soit en excès par rapport à l'autre. Une grande maîtrise des conditions de réactions avait donc été atteinte dans le passé.

#### *(v) Charges en calcite*

Concernant les teneurs en calcite détectées dans certains blancs de plomb analysés, leur importance (un pourcentage de 20 w%. de CaCO<sub>3</sub> correspond à un volume d'environ 40 % sur l'ensemble du pigment) incite à les considérer comme un critère évident de qualité. Un blanc de plomb chargé avec une telle concentration de calcite correspond en effet à un produit de faible qualité, comme les sources historiques présentées précédemment l'affirment fréquemment.

Enfin, il est également possible de mettre en regard les dimensions de cristallites obtenues avec les compositions respectives des pigments. Nous constatons que les pigments à cristallites de petite dimension ( $l_c < 100$  nm) correspondent à des blancs de plomb dont le ratio **HC:C** n'est jamais supérieur à 80:20 w%, à l'exception des échantillons Giotto et Tintoret. Le résultat est en accord avec l'hypothèse qu'un traitement de chauffe en milieu aqueux, fréquemment appliqué à cette époque, entraîne non seulement un taux d'**HC** élevé mais également des cristallites de tailles importantes ( $l_c > 10000$  nm).

### Conclusion partielle

La composition chimique des blancs de plomb peut être évaluée avec précision dans les micro-prélèvements de peinture à l'aide de la DRX Synchrotron haute-résolution. Comme la dimension des cristallites, cette donnée fournit des renseignements sur les méthodes de synthèse et les procédés post-synthèse du passé. La charge calcite, lorsqu'elle est présente en grande quantité indique un pigment de qualité médiocre.

#### IV-2.C.3 Exemples détaillés

En conclusion des premières hypothèses, il est possible de détailler plus précisément trois ensembles de résultats, particulièrement représentatifs du type d'information qu'il est possible d'obtenir via une analyse Rietveld précise des phases cristallines présentes dans les prélèvements de peinture. Ces résultats portent sur des échantillons prélevés sur des œuvres de Léonard de Vinci et de Claude Monet, et sur des échantillons historiques de blanc de plomb du XIX<sup>ème</sup> s.

##### IV-2.C.3.a *Léonard de Vinci (Tableau IV.2)*

Le nombre de prélèvements plus important pour cet artiste nous conduit à préciser les résultats obtenus quant à la composition chimique des blancs de plomb utilisés par Léonard de Vinci, principalement dans ses couches de préparation ou d'*imprimatura*. Quatre prélèvements issus de trois panneaux différents ont été ainsi analysés. Les résultats obtenus en termes de ratio **HC:C** sont les suivants : pour *La belle ferronnière*, **HC:C** ~ 90:10 w%, pour la Joconde, **HC:C** ~ 65:35 w%, pour la *Saint Anne*, **HC:C** ~ 65:35 w%. Ces ratios s'inscrivent donc dans la tendance **HC:C** > 60:40 w%, pouvant résulter du procédé de synthèse par empilement. En

complément de ces trois mesures, un prélèvement composé uniquement de la couche supérieure du tableau de la *Sainte Anne*, à base de blanc de plomb et de lapis lazuli (bleu du ciel) a été analysé. Le ratio obtenu est de **HC:C** ~ 30:70 w%. Il apparaît ainsi que deux qualités différentes de pigment ont été utilisées au sein de la même peinture : le blanc de plomb choisi pour l'impression diffère de celui utilisé en mélange avec les couleurs et choisi pour la composition.

On constate également que le blanc de plomb utilisé par Léonard de Vinci dans la couche picturale de la *Sainte Anne* analysée est très légèrement chargé en calcite, comme c'était le cas pour les *études de draperies* (< 5 w%). Ce taux est trop faible pour qu'on puisse considérer l'ajout de calcite au blanc de plomb comme une simple charge ayant pour but de faire baisser le prix du pigment : il se pourrait que la calcite a été volontairement ajoutée en faible quantité afin de conférer au pigment certaines propriétés recherchées par Léonard de Vinci.

Enfin, l'évaluation de la taille moyenne des cristallites d'**HC** indique une tendance : plus le taux de cette phase est élevé, plus ces cristallites sont de taille importante. Le résultat peut provenir de la synthèse du blanc de plomb, mais plus probablement d'un traitement post-synthèse. En effet, une synthèse « classique » suivie d'un traitement de chauffe en milieu aqueux produit un pigment riche en **HC** composé de cristallites de taille importante. Plus le traitement est prolongé, plus ce taux d'**HC** et les dimensions augmentent, ce qui est bien le cas pour les échantillons de Léonard de Vinci étudiés.

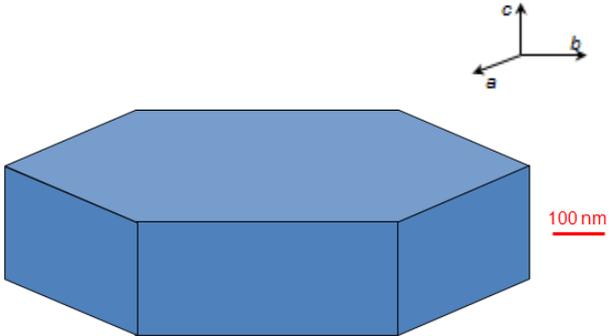
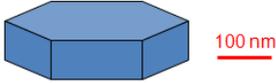
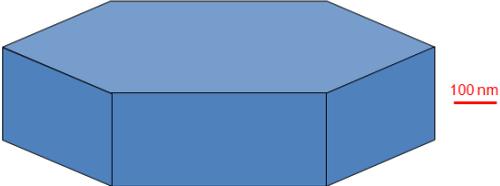
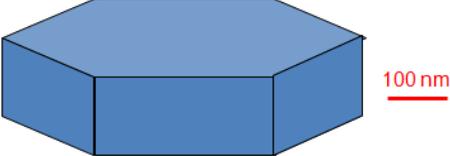
	Ratio HC:C (w%)	Modélisation de la cristallite d'hydrocérusite
	90:10 ( <i>imprimitura</i> )	
	30:70 (couches)	
	65:35 ( <i>imprimitura</i> )	
	65:35 ( <i>imprimitura</i> )	

Tableau IV. 2 : Compositions HC:C et taille des cristallites d'hydrocérusite pour trois œuvres de Léonard de Vinci.

#### IV-2.C.3.b Claude Monet

Les trois échantillons provenant de la toile de Claude Monet *La cathédrale de Rouen. Le portail et la tour Saint-Romain, plein soleil. Harmonie bleu et or* (1893) (Fig. IV.29), présentent l'intérêt d'avoir été prélevés en trois emplacements différents du tableau, chacun représentatif d'une étape bien distincte de la réalisation.

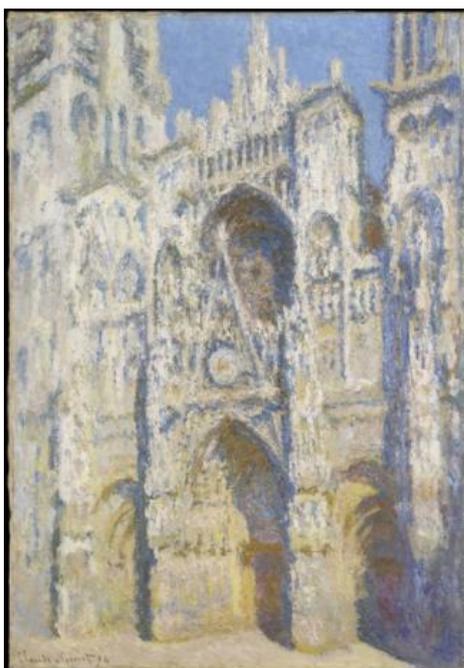


Figure IV. 29 : Claude Monet - *La Cathédrale de Rouen* (1893), Musée d'Orsay  
(© C2RMF J.-L. Bellec).

Ainsi, l'échantillon Monet-1a provient de la préparation d'origine de la toile. L'échantillon Monet-1b provient de la préparation appliquée sur une bande d'extension de la toile, probablement réalisée par le peintre lui-même, mais postérieurement à la première version de la composition. Enfin, l'échantillon Monet-1c a été prélevé sur un enduit adhésif au blanc de plomb appliqué sur la nouvelle toile lors d'un rentoilage : bien que d'époque, cette opération ayant été réalisée postérieurement à la composition, le blanc de plomb utilisé n'a pas été choisi par Monet lui-même. L'analyse de la composition chimique des phases en présence (Fig. IV.30) permet plusieurs constatations :

- Pour sa préparation originale, puis pour l'extension de la toile qu'il a réalisée, le peintre a choisi un pigment fortement chargé en calcite. La variation du ratio **HC:C** entre ces deux prélèvements indique également l'utilisation de deux blancs de plombs.

- Le rentoilage plus tardif a été réalisé à l'aide d'un blanc de plomb pur, c'est-à-dire non chargé en calcite. Ainsi, un pigment de meilleure qualité a été utilisé pour cette opération.

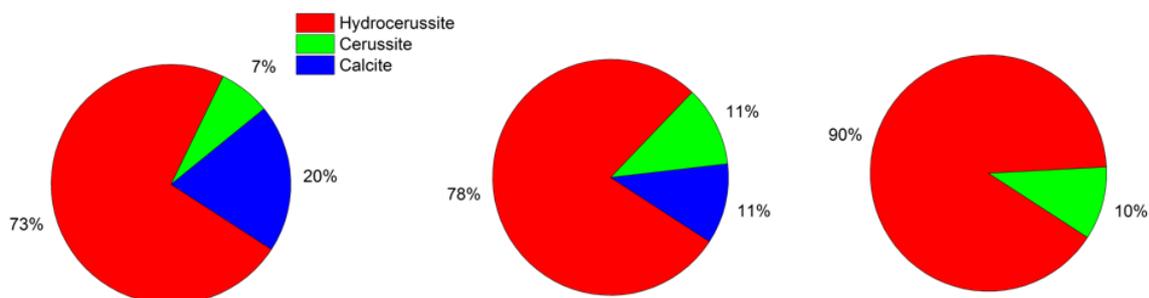


Figure IV. 30 : Composition chimique des échantillons Monet 1-a,b,c (pourcentages massiques).

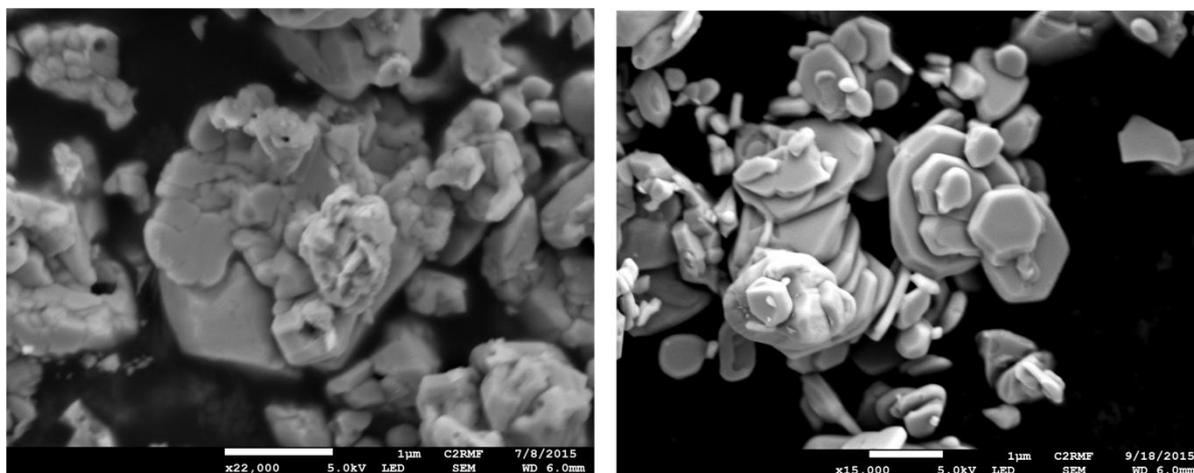
On remarque que le taux d'**HC** est élevé et très homogène pour les trois prélèvements. Nous avons émis plus haut trois hypothèses concernant les échantillons datés du XX<sup>ème</sup> s., tous riches en **HC** : un procédé de synthèse moderne résultant en un pigment de ce type, une diminution du temps de corrosion, un lavage à l'eau prolongé et efficace.

Cet exemple illustre ainsi l'apport d'une connaissance précise de la composition chimique des composants d'une peinture, dans ce cas le pigment employé aux étapes de sa réalisation.

#### IV-2.C.3.c Échantillons du XIX<sup>ème</sup> s. illustrant différentes qualités de pigment

Deux échantillons, datés de 1867 et appartenant également aux collections du *National Museum of Scotland (NMS)* ont été analysés par DRX. Ces deux échantillons, sous forme de poudre, appartiennent également à l'ensemble utilisé à l'époque pour illustrer la fabrication du blanc de plomb. Ils présentent un intérêt particulier en raison du label qui les accompagne : le premier (NMS6143) était étiqueté « de première qualité (*first quality*) », et le second (NMS6144) « de seconde qualité (*second quality*) ». Ces deux échantillons illustrent donc l'offre de quantités variables de pigment, par un même fabricant. L'observation MEB des deux échantillons met en lumière des morphologies de cristallites très différentes (Fig. IV.31). La première hypothèse pouvant être faite à la vue de ces morphologies est que l'échantillon NMS6143 pourrait être issu d'une corrosion lente du plomb métallique : les cristallites d'**HC**

présentent des arrêtes franches. En revanche, on peut supposer que l'échantillon NMS6144 résulterait d'une synthèse par précipitation : les morphologies observées sont plus semblables à celles obtenues lors des synthèses en laboratoire présentées plus haut.



*Figure IV. 31 : Échantillons historiques 6144, de seconde qualité (a) et 6143, de première qualité (b). Les cristallites d'hydrocérusite de l'échantillon 6143 présentent des arrêtes franches contrairement à celles de l'échantillon 6144, ce qui pourrait indiquer deux méthodes de synthèse différentes.*

L'analyse quantitative Rietveld donne les résultats suivants : pour NMS6143, **HC:C** = 28,7 : 71,3 (1,11) w% ; pour NMS6144, **HC:C** = 64,5 : 35,5 (0,54) w%. On constate donc que les ratios calculés sont inversés : l'échantillon de « haute qualité » est plus riche en cérusite, inversement à l'échantillon de plus basse qualité, plus riche en hydrocérusite. On peut alors proposer des pistes de réflexion quant à ce qui constitue la qualité supérieure promise par le fabricant lors de la présentation des produits. Une première hypothèse est qu'en 1867, alors que de nombreuses nouvelles voies de synthèse du blanc de plomb étaient proposées, le simple fait de s'écarter de la fabrication traditionnelle du pigment était porteur d'innovation, et pouvait suffire à présenter un produit comme d'une meilleure qualité. La haute teneur en cérusite dans l'échantillon NMS6143 est en accord avec l'hypothèse d'une synthèse non traditionnelle, si on considère que le blanc de plomb issu du procédé d'empilement possède un ratio « classique » **HC > C**. Nous pouvons également émettre l'hypothèse que cette teneur (et la morphologie des cristallites ?) est le résultat d'un procédé post-synthèse. On ne trouve pas de traces de traitement du blanc de plomb en milieu acide au XIX<sup>ème</sup> s. (Tableau I.2), il s'agirait donc ici plutôt d'un apport important en CO<sub>2</sub>. En effet, parmi les nombreuses synthèses décrites à cette époque, plusieurs sont réalisées sous flux de

dioxyde de carbone (Coffignier, 1924). Notons que ces deux échantillons seront à nouveau utilisés dans la suite de notre étude : ils seront alors désignés sous les appellations HC/C<sub>hist</sub>30/70 et HC/C<sub>hist</sub>65/35.

## **IV-2.D Étude de prélèvements de peinture de la Cène de Léonard de Vinci**

### IV-2.D.1 Corpus analysé

La série d'analyses réalisées s'est concentrée sur des échantillons de *La Cène* de Léonard de Vinci, peinture murale *a tempera* réalisée entre 1494 et 1498 pour le réfectoire du couvent dominicain de *Santa Maria delle Grazie*, à Milan.

Les échantillons provenaient tous de l'Archivio Gallone, hébergé au département de Physique de l'institut Politecnico di Milano. L'Archivio Gallone est un fonds contenant un très grand nombre d'échantillons historiques, accompagnés de rapports portant sur l'analyse physico-chimique des échantillons. Les résultats présentés dans notre travail, obtenus sur les échantillons de la Cène s'inscrivent dans le contexte d'une étude plus vaste, réalisée à l'ESRF par l'équipe de Photonique appliquée aux biens culturels, du Département de Physique de l'institut Politecnico de Milano. Le but principal de l'étude est une meilleure compréhension de la technique picturale utilisée par Léonard de Vinci lors de la réalisation de la *Cène* de Milan. Une combinaison de  $\mu$ -FTIR, XRF et DRX a été employée.

La *Cène* présente la particularité d'avoir été réalisée, comme le serait un tableau, sur une couche d'*imprimitura* entièrement à base de blanc de plomb, recouvrant un enduit à base de calcium et magnésium. Les pigments ont ensuite été appliqués à sec. Cette expérimentation technique, si elle a permis à Léonard de Vinci d'obtenir des jeux de lumière particulièrement virtuoses, est responsable de la mauvaise évolution de l'œuvre dans le temps et de sa dégradation marquée.

Au sein de l'œuvre, le blanc de plomb est donc présent d'une part dans l'*imprimitura*, et d'autre part dans les couches picturales, en mélange avec d'autres pigments.

Le corpus d'échantillons prélevés (Fig. IV.32) peut donc lui-même être séparé en deux : échantillons provenant de la couche d'*imprimitura*, et provenant des couches picturales (Tableau IV.3).

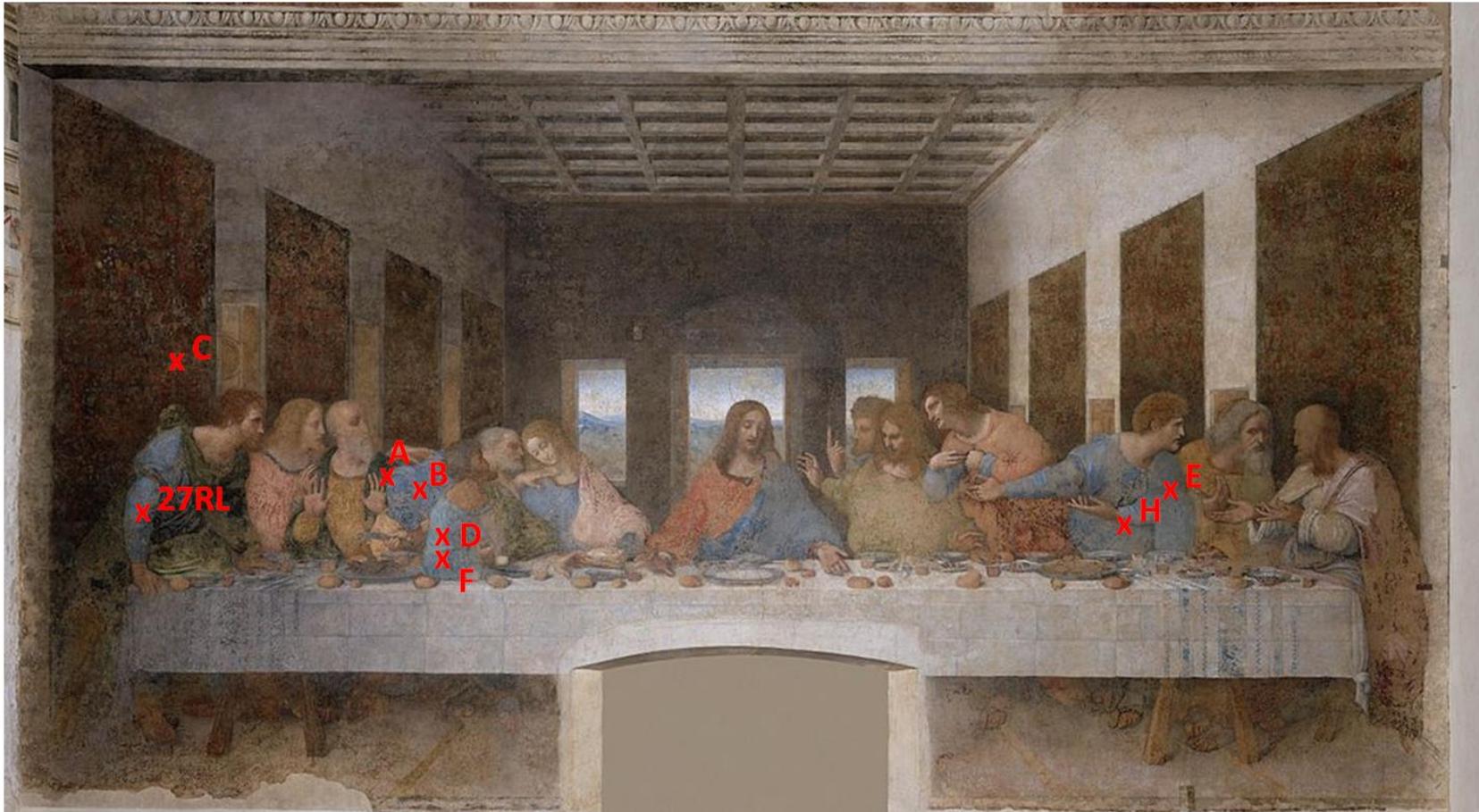


Figure IV. 32 : Cène de Léonard de Vinci, Réfectoire du couvent de Santa Maria delle Grazie, Milan, 1494-1498, 460 x 880 cm  
Emplacement des prélèvements de la Cène analysés (plus de détails dans le tableau IV.3).

## IV-2.D.2 Résultats

### IV-2.D.2.a XRF

Les cartographies de fluorescence X des différents éléments, obtenues avec le microscope SXM, permettent de reconstituer la stratigraphie complète des échantillons. La répartition de certains éléments est en effet porteuse d'informations sur la nature des pigments utilisés dans les couches picturales. Nous allons ici détailler les données collectées sur la coupe mince obtenue sur échantillon d'intérêt (échantillon **B**, Manteau de Saint Pierre, Fig. IV.33), afin de mettre en lumière la pertinence de l'analyse XRF en préalable de la DRX. La cartographie a ici été réalisée avec un pas de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  en 0,1 sec, pour une taille totale de  $230 \times 130 \text{ pixels}^2$ .

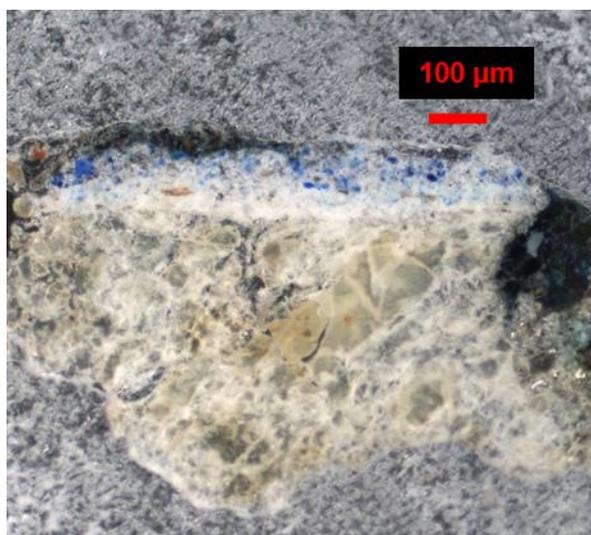
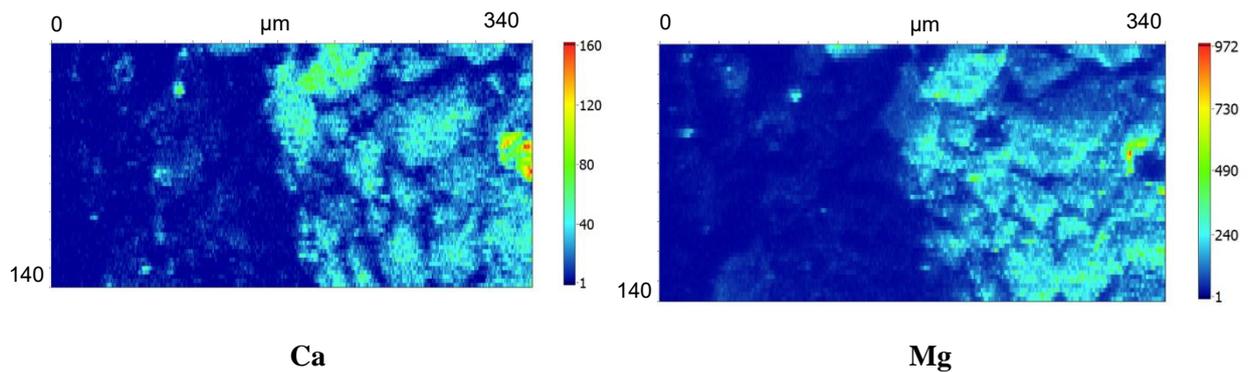


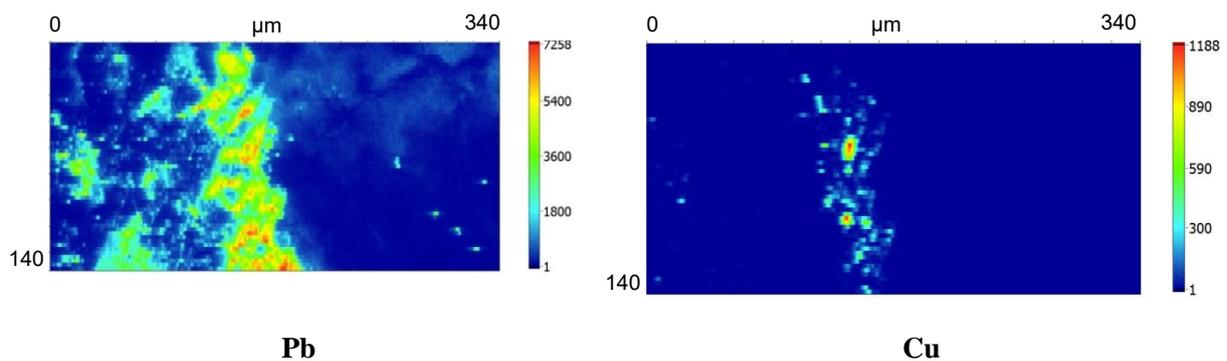
Figure IV. 33 : Couche mince de l'échantillon B.

Une fois les cartographies obtenues, on peut tout d'abord identifier une épaisse couche, riche en Ca et Mg (Fig. IV.34).



*Figure IV. 34 : Cène de Léonard de Vinci, échantillon B, cartes de répartition XRF des éléments Ca et Mg.*

Au dessus, on retrouve une couche particulièrement riche en Pb, épaisse d'environ 20  $\mu\text{m}$ . Au dessus de cette dernière, on relève la présence d'une fine couche (environ 40  $\mu\text{m}$ ) riche en Cu et Pb (Fig. IV.35).



*Figure IV. 35 : Cène de Léonard de Vinci, échantillon B, cartes de répartition XRF des éléments Pb et Cu.*

Enfin, au dessus de cette fine couche à base de Cu, on trouve, en plus du plomb toujours présents, des grains composés de Al et Si (Fig. IV.36).

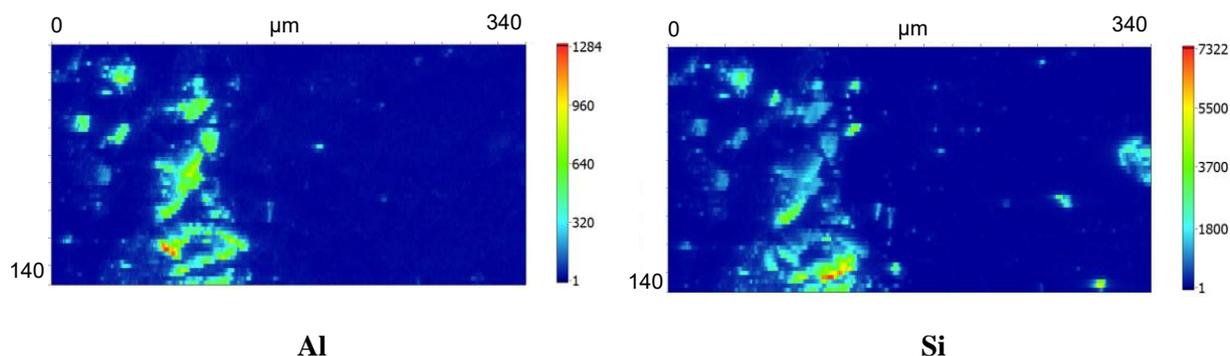


Figure IV. 36 : Cène de Léonard de Vinci, échantillon B, cartes de répartition XRF des éléments Al et Si.

À partir de ces observations, il est possible de se faire une idée précise de la stratigraphie étudiée. La première couche épaisse correspond à l'enduit. L'enduit a été réalisé à partir d'une couche riche en Ca et Mg. Immédiatement au dessus de l'enduit, l'artiste a étalé une couche à base de Pb : il s'agit de l'*imprimitura*, uniquement composée de blanc de plomb. Au dessus de l'*imprimitura*, une première couche bleue a été posée. La présence de Cu permet de supposer la nature du pigment utilisé en mélange avec le blanc de plomb : l'azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Enfin, par dessus cette couche, une deuxième couche bleue a été étalée. On constate que la distribution des grains de Al et Si est parfaitement superposée, ils correspondent à une unique phase, probablement la lazurite (ou lapis-lazuli) :  $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S,SO}_4,\text{Cl})_{1-2}$ , correspondant au pigment outre-mer. La stratigraphie ainsi dégagée correspond bien à une technique classique utilisée par les artistes de la Renaissance lors de l'exécution d'une couche bleue : l'azurite, de coût beaucoup plus faible que le lapis-lazuli est d'abord utilisée comme base, afin d'obtenir une première couche d'une teinte bleue profonde. Au dessus, la lazurite est employée avec plus de parcimonie (faible nombre de grains dispersés dans la matrice de blanc de plomb) : ce matériau beaucoup plus rare et couteux est utilisé uniquement en dernière couche, afin de bénéficier de l'éclat important qu'il communique à la peinture.

#### IV-2.D.2.b Cartographies de répartition des phases par SR- $\mu$ -XRD

##### (i) Analyse des stratigraphies

A partir des cartographies en diffraction obtenues, nous avons cherché à confirmer les natures de certaines stratigraphies analysées, suggérées par les résultats XRF. Après extraction des diffractogrammes, comme décrit plus haut, les pics ont été attribués à l'aide du logiciel EVA.

L'étude  $\mu$ -XRF de l'échantillon **H** (bleu du manteau de Saint Mathieu) révèle la présence d'éléments similaires à ceux décrits plus haut pour l'échantillon B. On va chercher à confirmer les hypothèses émises quant à la technique utilisée par l'artiste.

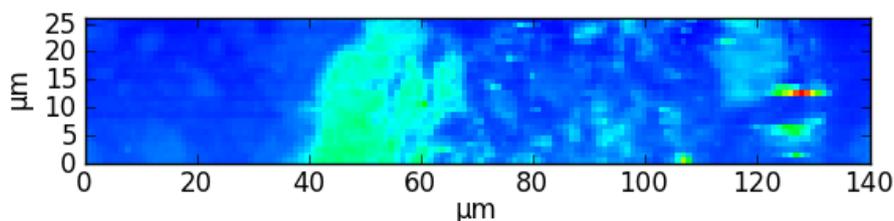


Figure IV. 37 : Cartographie DRX générale de la stratigraphie de l'échantillon H. Les zones de matière diffractante visibles ne sont attribuées à aucune phase en particulier.

Une première ROI (*Region of interest* = région d'intérêt) a été sélectionnée dans la cartographie DRX générale de la stratigraphie (Fig. IV.37), sur la couche de la stratigraphie située entre 40 et 50  $\mu\text{m}$  (Fig. IV.38). Le diffractogramme extrait correspond au pigment blanc de plomb pur : cette couche est la couche d'*imprimitura*.

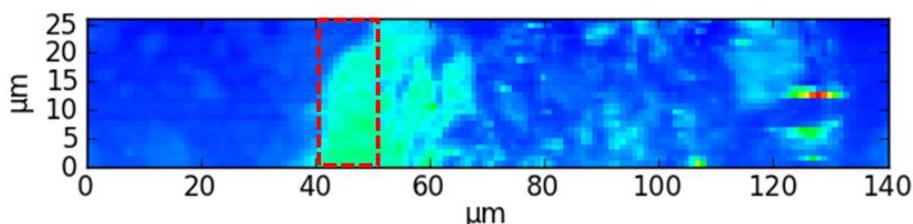


Figure IV. 38: Sélection d'une zone ROI entre 40 et 50  $\mu\text{m}$  sur la cartographie DRX de l'échantillon H.

Une deuxième ROI, située entre 50 et 65  $\mu\text{m}$  (Fig. IV.39) révèle la présence des phases constitutives du blanc de plomb, ainsi que celle de l'azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ .

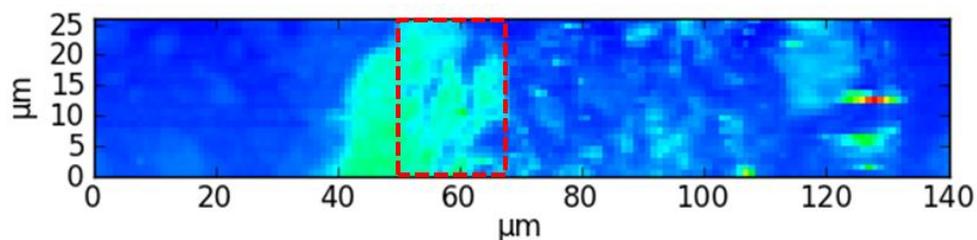


Figure IV. 39 : Sélection d'une zone ROI entre 50 et 65 µm sur la cartographie DRX de l'échantillon H.

Une troisième ROI correspond à un grain isolé, situé entre 110 et 130 µm (Fig. IV.40): une unique phase est détectée, la lazurite  $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S,SO}_4,\text{Cl})_{1-2}$ .

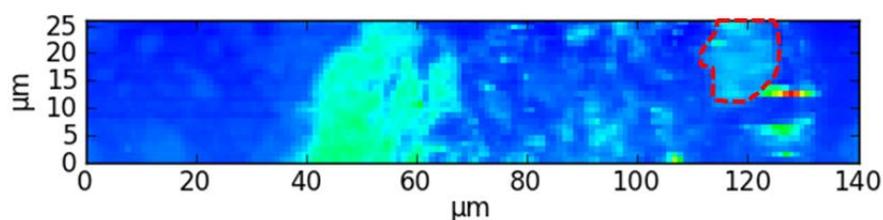


Figure IV. 40 : Sélection d'un grain isolé sur la cartographie DRX de l'échantillon H.

Enfin, si on prend en compte l'ensemble des grains de matière diffractants situés entre 65 et 140 µm, on retrouve en mélange les phases hydrocérusite, azurite et lazurite.

Ainsi, l'étude par  $\mu$ -DRX confirme les hypothèses proposées à la vue des résultats de  $\mu$ -XRF, et permet de retrouver avec précision la technique de l'artiste décrite plus haut. Cette technique a déjà été observée dans le cadre d'études de la techniques picturale de Léonard de Vinci, particulièrement celles effectuées sur la *Joconde* (C2RMF, 2006).

(ii) Composition du pigment blanc de plomb

Les compositions en cérusite et hydrocérusite des échantillons analysés sont obtenues via la méthodologie décrite plus haut. Les résultats sont listés dans le Tableau IV.3. Notons que pour certains échantillons, la qualité du signal de diffraction ne permet pas de dériver une analyse quantitative satisfaisante.

Échantillon	HC:C ( $\pm 10$ w%)
<i>Imprimitura</i>	
27RL (Manche du manteau de Saint Barthélemy)	75:25
A (bord du manteau de Saint André)	95:5
B (manteau de Saint Pierre)	95:5
C3 (Tapisserie, mur gauche, première tapisserie en partant de la gauche)	95:5
D (Manteau de Judas)	95:5
E1 (Manteau de Saint Matthieu)	95:5
E2 (Manteau de Saint Matthieu)	95:5
H (Manteau de Saint Matthieu)	95:5
Couches	
A_1 (bord du manteau de Saint André)	40:60
C1_1 (Tapisserie, mur gauche, première tapisserie en partant de la gauche)	95:5
C1_2 (Tapisserie, mur gauche, première tapisserie en partant de la gauche)	95:5
D2g_2 (Manteau de Judas)	95:5
E2_2 (Manteau de Saint Matthieu)	70:30
F_2 (Manteau de Saint Matthieu)	0:100
H_1 (Manteau de Saint Matthieu)	80:20
H_2 (Manteau de Saint Matthieu)	95:5

Tableau IV. 3 : Cène de Léonard de Vinci, Ratios HC:C calculés dans les couches d'imprimitura et de couleurs

Les données du tableau montrent que dans le cas de *La cène*, la totalité des échantillons prélevés dans l'*imprimatura* présentent des ratios **HC:C** supérieurs à 80:20 w%. La constance de ce seuil, systématiquement atteint, semble indiquer une grande homogénéité du pigment utilisé pour cette couche de peinture.

Concernant les échantillons provenant des couches picturales, on constate que si la majorité d'entre eux présentent également un ratio **HC:C** > 80:20 w%, certains sont plus riches en cérusite. La période de réalisation de la *Cène* s'étendant sur près de quatre années, il est certain que Léonard de Vinci a eu recours à plusieurs stocks de blanc de plomb de provenance et/ou de qualités variées. Cette diversité dans l'emploi du matériau se retrouve donc ici. On peut donc supposer que la couche d'*imprimatura*, très homogène, a été réalisée sur un temps court, à partir d'un type de blanc de plomb unique.

#### **Conclusion partielle**

À partir des cartes de répartition des phases cristallines en présence dans les différents échantillons de la *Cène* de Léonard de Vinci, il est possible d'obtenir une information précieuse sur la technique que ce dernier a utilisée lors de la réalisation de l'œuvre.

#### **IV-2.E Étude du blanc de plomb d'œuvres du Moyen Âge français**

La  $\mu$ -DRX Synchrotron a permis, en complément des résultats qui viennent d'être présentés d'apporter des éléments de réponse à une problématique exposée dans le premier chapitre. Il s'agit de l'emploi de différentes qualités de blanc de plomb dans des œuvres commandées par la cour de Bourgogne au XIII<sup>ème</sup> s., attesté par plusieurs sources historiques. Comme on l'a vu plus haut, les comptes de la cour font état de l'achat de deux types de pigment, à des prix très différents : le *blanc de plomb* et le *blanc de puille*, le premier étant vendu à un prix sensiblement plus élevé que le second (Nash, 2010).

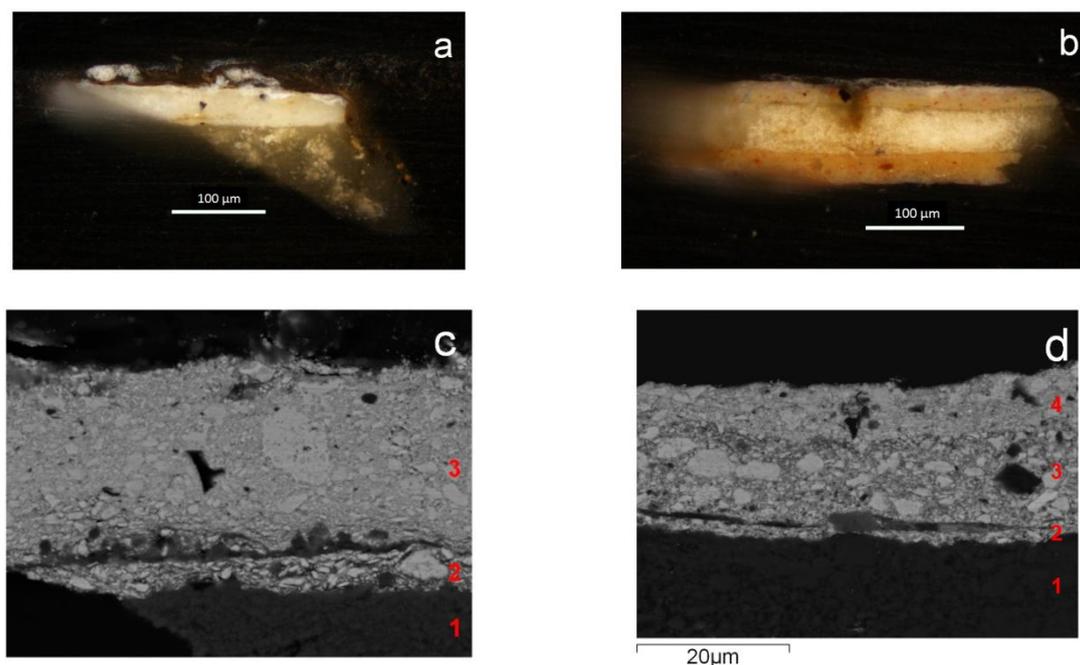
Dans le cadre des Journées d'étude consacrées à Jean Malouel (c. 1370-1415), organisées par le Musée du Louvre en 2015, plusieurs œuvres peintes provenant de la période d'activité du peintre ont été prélevées au C2RMF. Parmi ces œuvres, deux sont particulièrement intéressantes pour notre étude. Il s'agit du *Calvaire avec un moine chartreux*

(c. 1395) de Jean de Beumetz (1335-1396) et du *Retable de Saint-Denis* (1416), d'Henri Bellechose (-1440/1444) (Fig. IV.41). La première peinture a été réalisée *a tempera*, la seconde à l'huile, sur des panneaux de bois. Des sources écrites attestent non seulement que les matériaux utilisés lors de leur réalisation ont été fournis aux peintres par la cour de Bourgogne, mais détaillent également la qualité du blanc de plomb utilisé dans chacune d'entre elles : Bellechose a employé le *blanc de plomb*, tandis que Beumetz s'est contenté du *blanc de paille*, de moindre qualité.



Figure IV. 41 : Le Calvaire avec un Moine chartreux (c. 1395) de Jean de Beumetz (gauche) et le Retable de Saint-Denis (1416) d'Henri Bellechose (droite).

Un prélèvement issu de chacune des deux œuvres a été analysé sur la ligne ID21 :



*Figure IV. 42 : Échantillons étudiés sur la ligne ID21  
Jean de Beaudet : loupe binoculaire (a) et MEB (c) ; Bellechose : (b) et (d).*

Les observations MEB révèlent des stratigraphies globalement similaires pour les deux échantillons : sur une épaisse couche de préparation à base de calcium (couche 1 sur les Fig. IV.42.c,d), des couches successives de blanc de plomb ont été superposées : d'abord une couche d'impression (couche 2), suivie d'une unique couche picturale (couche 3 sur la Fig. IV.42.c) pour Beaudet, et de deux pour Bellechose (couches 3,4 sur la Fig. IV.42.d). Notons que pour l'échantillon Bellechose, un épais enduit de transposition (non visible sur l'image MEB) à base de blanc de plomb (non d'époque) est situé sous la couche originale de calcite. Le but de l'analyse DRX est ici de distinguer ces couches très fines, tant au niveau de leur composition que de leur microstructure.

La procédure analytique utilisée est globalement identique à celle décrite précédemment pour les échantillons issus de la *Cène* de Léonard de Vinci. Les mesures DRX ont été effectuées en transmission, avec une longueur d'onde de 1.454 Å. Deux échantillons ont été préparés sous forme de couches minces. Les dimensions du troisième échantillon étant trop réduites pour risquer la découpe du bloc de résine, l'approche alternative décrite plus haut a été choisie : ce bloc a été percé sur la face opposée à l'échantillon.

En revanche, le traitement a été cette fois réalisé à partir du logiciel *XRDU*A (De Nolf, 2005, 2011, 2014). Le logiciel présente l'avantage de couvrir l'intégralité de la séquence de traitement des données de diffraction, depuis la conversion des données brutes (anneaux de diffraction enregistrés sur le détecteur CCD) en diagrammes de diffraction à une dimension, jusqu'à l'identification et la distribution spatiale des phases cristallines en présence. Il est particulièrement adapté à l'utilisation d'un micro-faisceau pour l'imagerie d'échantillons de peinture de très petites dimensions. Notons que *XRDU*A permet de produire des fichiers *.dat*, qu'il est donc possible de traiter avec *PyMCA*.

Dans le cas présent, nous avons dans un premier temps examiné la composition des couches de peinture pour les deux échantillons. À partir de la méthodologie précédemment utilisée pour les échantillons de la *Cène* de Léonard, il est possible de sélectionner des ROIs correspondantes aux couches picturales d'intérêt, et d'extraire le diffractogramme moyen correspondant à ces ROIs.

Ces informations obtenues, il a été possible de préciser l'analyse à partir de l'examen des anneaux de diffraction enregistrés sur le détecteur. En effet, chaque pixel de la cartographie de DRX contient un diagramme de diffraction 2D, représentatif de la microstructure de la matière diffractante. Le logiciel *XRDU*A permet de sélectionner une ROI superposée à une couche de peinture d'intérêt (comme c'est le cas pour *PyMCA*), et d'obtenir le diagramme 2D de DRX moyen de la zone sélectionnée : l'information microstructurale déduite de l'examen des anneaux de diffraction est ainsi valable pour l'ensemble de la couche.

#### IV-2.E.1 Composition cristalline des échantillons : cartographies DRX

Les cartographies de présence des trois phases cristallines en présence dans la stratigraphie de l'échantillon issu de la peinture de Beaumetz sont représentées sur la Fig. IV.43.

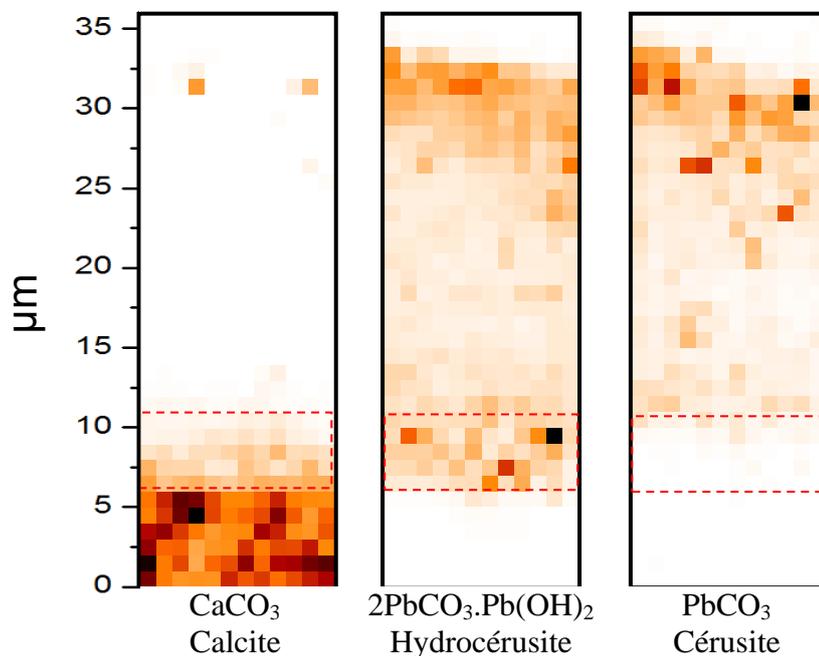


Figure IV. 43 : Cartes de répartitions DRX pour les phases calcite, hydrocérusite et cérusite de la stratigraphie de l'échantillon Beaumetz. La couche d'impression est délimitée par la zone en pointillés rouges.

L'examen des cartographies rend immédiatement compte de la stratigraphie étudiée. On constate que la préparation à base de Ca est constituée de calcite  $\text{CaCO}_3$ . Cette phase n'est présente que dans la couche de préparation. De plus, la couche d'impression semble être composée uniquement d'**HC**, tandis que la couche de blanc de plomb de la carnation semble être constituée d'un pigment blanc de plomb composé des deux phases carbonates. Le ratio des phases **HC** et **C** a été calculé sur l'ensemble de cette couche. En utilisant la même méthode que décrite plus haut, on trouve  $\text{HC:C} = 75:25$  (10) w%. pour la couche de couleur et une couche composée à 100 % d'**HC** pour l'impression.

Les mêmes cartographies ont été obtenues pour l'échantillon prélevé sur la peinture de Bellechose (Fig. IV.44).

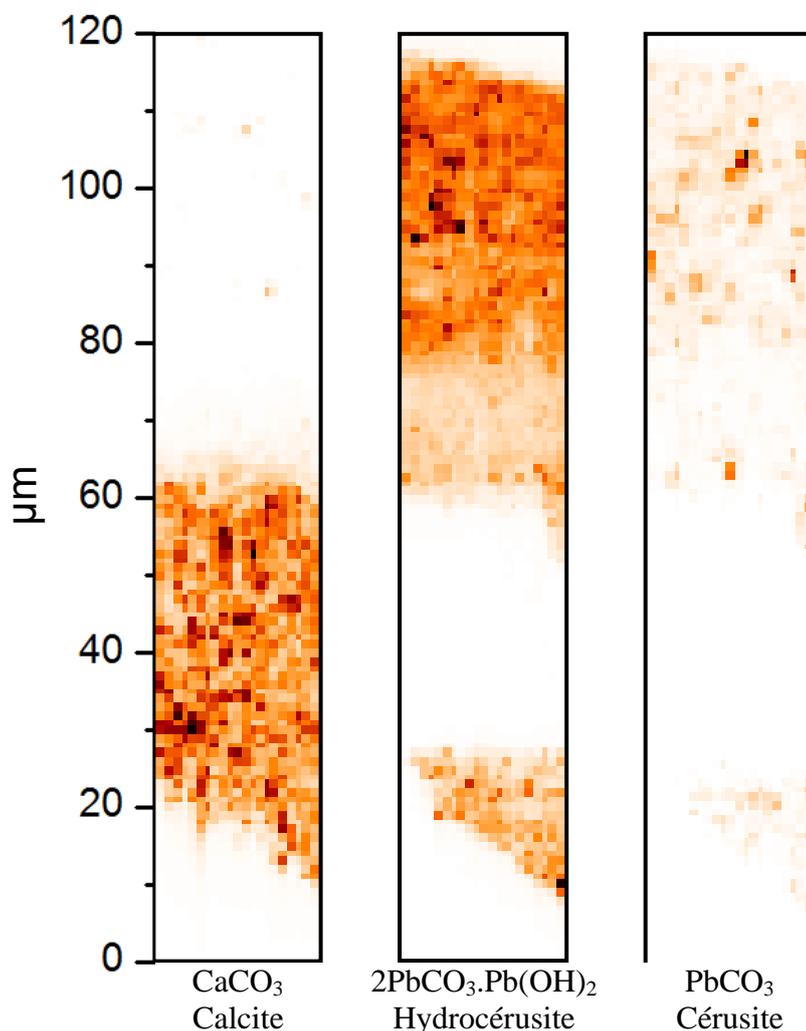


Figure IV. 44 : Cartes de répartition DRX pour les phases calcite, hydrocérusite et cérusite de la stratigraphie de l'échantillon Bellechose.

Nous avons calculé les ratios **HC:C** au sein des couches de la stratigraphie. Pour la couche la plus proche de la surface (couche 4), on obtient **HC:C** = 80:20 (10) w%. Pour la couche suivante (plus profonde, couche 3), on obtient **HC:C** = 90:10 (10) w%. Enfin, pour l'impression on obtient **HC:C** = 80:20 (10) w%. On peut supposer que deux blancs de plomb différents ont été utilisés pour les deux couches 3 et 4 de la stratigraphie, mais l'imprécision de l'évaluation des pourcentages des phases ne permet pour l'instant pas de confirmer cette hypothèse.

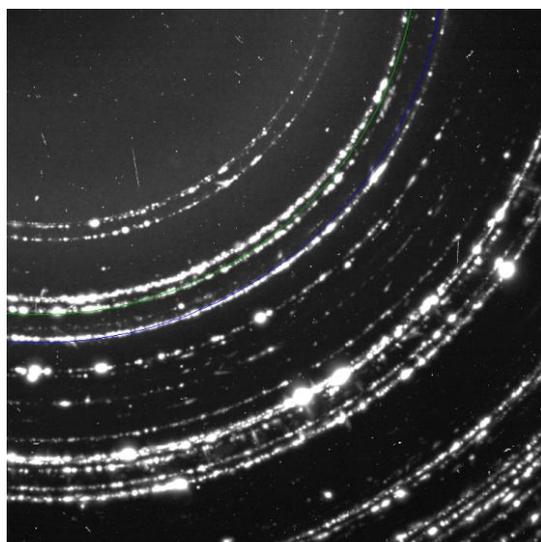
En conclusion, les deux peintres ont utilisé des blancs de plomb riches en hydrocérusite, L'utilisation par Bellechose d'un pigment composé uniquement d'hydrocérusite dans son tableau interpelle.

### **Conclusion partielle**

L'analyse par SR- $\mu$ -XRD permet l'obtention de cartographies de distribution des phases cristallines à une haute résolution spatiale. Ces cartographies mettent en évidence l'utilisation de différentes qualités de blanc de plomb au sein même d'une unique stratigraphie.

#### IV-2.E.2 Microstructure de l'hydrocérusite des blancs de plomb étudiés

En complément de ces résultats, nous avons souhaité obtenir des informations microstructurales sur le pigment utilisé par le peintre. L'observation des anneaux de diffraction cumulés pour l'ensemble des pixels enregistrés sur les différentes couches de blanc de plomb des deux échantillons (Fig. IV.45) révèlent en effet une bonne statistique qui nous a encouragé à calculer l'élargissement de Scherrer, sur la base des pics (015) et (107) de l'hydrocérusite.



*Figure IV. 45 : Cumul de l'ensemble des anneaux de diffraction enregistrés sur la couche picturale de blanc de plomb de l'échantillon Beaumetz.*

La fonction instrumentale a été évaluée à  $0,15^\circ$  ( $2\theta$ ) sur la base de la calcite présente dans l'échantillon. La FWHM a été évaluée par affinement de profil des seuls pics considérés à l'aide du logiciel *Fullprof*.

Pour le blanc de plomb utilisé par Beaumetz, aussi bien dans la couche d'impression que pour la couche de surface, l'élargissement de Scherrer correspond à des plaquettes d'hydrocérusite d'une épaisseur évaluée à environ 400 nm. Ce résultat indique l'emploi d'un blanc de plomb composé de cristallites d'hydrocérusite de taille très importante.

Pour le blanc de plomb employé par Bellechose, on évalue la largeur des plaquettes à environ 250 nm pour la couche proche de la surface (couche 4), et à 400 nm pour la couche intermédiaire (couche 3). Ceci confirme l'utilisation de deux qualités de pigment différentes au sein de la même stratigraphie.

Si on considère qu'une erreur de 2/100 de degré a pu être faite lors de la mesure de la FWHM, on obtient une erreur 120 nm sur l'estimation de l'épaisseur de la cristallite d'**HC**. On peut donc affirmer que le blanc de plomb utilisé par les deux peintres est composé de cristallites de blanc de plomb de tailles importantes.

#### IV-2.E.3 Informations sur le « blanc de paille »

Le but de ces expériences de SR- $\mu$ -XRD était d'apporter un nouvel éclairage sur le *blanc de paille*, pigment dont le prix indique une qualité inférieure à celle du blanc de plomb. Nous allons donc mettre les résultats obtenus quant à la morphologie des cristallites d'hydrocérusite en regard des compositions calculées pour les différentes couches de la stratigraphie.

On sait que cette qualité particulière de pigment est présente dans le tableau de Beaumetz. En analysant l'échantillon prélevé sur ce tableau, on a pu révéler la présence d'une couche d'impression entièrement composée d'hydrocérusite. Ce résultat interpelle : il est identique à celui obtenu sur le tableau du Maître de 1333 (Fig. IV.28), c'est-à-dire une œuvre provenant également du Moyen Âge français. On a montré qu'une telle composition peut s'expliquer par l'application d'un traitement post-synthèse de type chauffe en milieu aqueux. L'évaluation des dimensions des cristallites d'hydrocérusite révèle des tailles très importantes,

ce qui est en accord avec cette hypothèse. On peut se demander si le *blanc de paille* fait référence à cette couche d'impression : si c'était le cas, son appellation pourrait correspondre à l'utilisation de ce traitement.

Une autre hypothèse est que cette désignation indiquerait l'emploi d'une synthèse par corrosion modifiée. Comme on l'a vu au premier chapitre de notre travail, les recettes de fabrication du blanc de plomb avant le XVI<sup>ème</sup> s. étaient plus « artisanales ». S. Nash cite ainsi un manuscrit de 1300 décrivant le *blanc de paille* comme issu d'une corrosion obtenue non à l'aide de vinaigre mais d'urine (Nash, 2010). Une telle substitution pourrait créer un système moins acide, et favoriser la formation d'hydrocérusite.

Faisons maintenant l'hypothèse que le *blanc de paille* constitue la couche de couleur dans le tableau de Beaumetz (composition : **HC:C** = 75:25 (10) w% ; épaisseur des plaquettes d'**HC** d'environ 400 nm) et non la couche d'impression. Nous avons vu que Bellechose a employé deux qualités de blanc de plomb différentes dans son tableau. On constate alors que l'une des deux couches (couche 3, composition : **HC:C** = 90:10 (10) w% ; épaisseur des plaquettes d'**HC** d'environ 400 nm) serait relativement proche en composition et en microstructure du *blanc de paille* utilisé par Beaumetz. Ce pigment semble moins « fin » que celui composant la couche 4 (épaisseur des plaquettes d'**HC** d'environ 250 nm) : ceci pourrait expliquer qu'il soit considéré comme de moindre qualité. On peut donc supposer que deux types de blancs de plomb soient présents dans le tableau de Bellechose : le *blanc de plomb* et le *blanc de paille*.

### **Conclusion partielle**

L'emploi de la  $\mu$ -DRX par rayonnement Synchrotron a permis de compléter les connaissances sur un pigment particulier, jusqu'alors limitée à ce qui ressortait de l'étude des sources historiques. Les renseignements obtenus sur la microstructure du blanc de plomb étudié, s'ils ne sont pas aussi précis que dans le cas de la DRX Synchrotron Haute-résolution, sont particulièrement intéressants.

## CONCLUSION

---

Nous avons pu constater au cours de ce chapitre que l'analyse par diffraction des rayons X permet d'avoir accès à plusieurs paramètres (composition chimique, taille et morphologie des cristallites) déterminants pour l'obtention d'indices quant aux qualités de blanc de plomb utilisés par les artistes. En effet, ces paramètres peuvent être connectés au type de synthèse employé lors de la fabrication du pigment, aux éventuels procédés post-synthèse recommandés par les traités historiques, et certainement mis en œuvre de manière quasi-systématique, mais également aux différentes étapes de réalisation d'une œuvre d'art : la technique picturale des artistes peut ainsi être mise en lumière via la compréhension de l'emploi qu'ils font du matériau blanc de plomb.

Ces résultats nous permettent d'avoir accès à des informations précieuses au sein même des œuvres d'art, soit par analyse directe et non-invasive, soit par l'étude fine de prélèvement grâce au rayonnement synchrotron. Plusieurs hypothèses portant sur les qualités des pigments blancs de plomb utilisés par différents artistes ont ainsi été proposées.

Comme nous l'avons décrit dans le premier chapitre, la qualité d'un blanc de plomb pour les artistes du passé tenait principalement à ses propriétés optiques améliorées. En d'autres termes, si l'étude structurale de pigments utilisés dans des œuvres peintes permet de remonter aux traitements utilisés lors de leur fabrication, l'objectif qui s'impose est alors le suivant : connecter les caractéristiques de microstructures et de compositions observées aux propriétés optiques des phases constitutives cérusite et hydrocérusite.

C'est cette connexion qui constitue la voie vers une compréhension plus avancée de ces diverses qualités de pigment, constamment mentionnées dans les traités anciens.

## Références bibliographiques

- ALFELD M., JANSSENS K., DIK J., DE NOLF W. and VAN DER SNICKT G. (2011). "Optimization of mobile scanning macro-XRF systems for the in situ investigation of historical paintings." *J. Anal. At. Spectrom.* **26**: 899-909.
- ALFELD M., PEDROSO J. V., VAN EIKEMA HOMMES M., VAN DER SNICKT G., TAUBER G., BLAAS J., HASCHKE M., ERLER K., DIK J. and JANSSENS K. (2013). "A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings." *J. Anal. At. Spectrom.* **28**: 760-767.
- ALFELD M., SIDDONS D. P., JANSSENS K., DIK J., WOLL A., KIRKHAM R. and WETERING E. (2013). "Visualizing the 17th century underpainting in Portrait of an Old Man by Rembrandt van Rijn using synchrotron-based scanning macro-XRF." *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **111**: 157-164.
- BAMBACH C. (2004). "Leonardo and drapery studies on "Tela Sottilissima di Lino" ". *Apollo* **159**: 44-50.
- C2RMF (2006). *Au cœur de la Joconde : Léonard de Vinci décodé*. Paris, Gallimard, Musée du Louvre éditions.
- CHRISTIANSEN K. (1990) "Letters : Leonardo's Drapery Studies". *Burlington. Mag.* **132**(1049): 572-573.
- COFFIGNIER C. H. (1924). *Couleurs et Peintures*. Paris, Librairie J.-B. Baillière et Fils.
- COTTE M., SUSINI J., SOLE V. A., TANIGUCHI Y., CHILLIDA J., CHECROUN E. and WALTER P. (2008). "Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings." *J. Anal. At. Spectrom.* **23**: 820-828.
- DE NOLF W., DIK J., VANDERSNICKT G., WALLERT A. and JANSSENS K. (2011). "High energy X-ray powder diffraction for the imaging of (hidden) paintings." *J. Anal. At. Spectrom.* **26**: 910-916.

## Références bibliographiques

- DE NOLF W., VANMEERT F. and JANSSENS K. (2014). "XRDU: crystalline phase distribution maps by two-dimensional scanning and tomographic (micro) X-ray powder diffraction." *J. Appl. Crystallogr.* **47**: 1107-1117.
- DE VIGUERIE L., SOLE V. A. and WALTER P. (2009). "Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings." *Anal. and Bioanal.Chem.* **395**(7): 2015-2020.
- DIK J., JANSSENS K., VAN DER SNICKT G., VAN DER LOEFF L., RICKERS K. and COTTE M. (2008). "Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping." *Anal. Chem.* **80**: 6436-6442.
- DURAN A., CASTAING J. and WALTER PH. (2010). "X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory-made systems." *Appl. Phys. A* **99**: 333-340.
- EVENO M., RAVAUD E., CALLIGARO T., PICHON L. and LAVAL E. (2014). "The Louvre Crucifix by Giotto - Unveiling the original decoration by 2D-XRF, X-ray radiography, Emissionography and SEM-EDX analysis." *Heritage Sci.* **2**: 17/11-17/19, 19 pp.
- HAMMERSLEY A. P., SVENSSON S. O., HANFLAND M., FITCH A. N. and HAUSERMANN D. (1996). "Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan." *High Pressure Research* **14**(4-6): 235-248.
- HOCQUET F.-P., CALVO D. C. H., CERVERA X. A., BOURGEOIS C., OGER C., MARCHAL A., CLAR M., RAKKAA S., MICHA E. and STRIVAY D. (2011). "Elemental 2D imaging of paintings with a mobile EDXRF system." *Anal Bioanal Chem* **399**: 3109-3116.
- JANSSENS K., VITTIGLIO G., DERAEDT I., AERTS A., VEKEMANS B., VINCZE L., WEI F., DERYCK I., SCHALM O., ADAMS F., RINDBY A., KNOCHER A.,

## Références bibliographiques

- SIMIONOVICI A. and SNIGIREV A. (2000). "Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry." *X-Ray Spectrom.* **29**(1): 73-91.
- KEISCH B. (1971). *X-Ray Diffraction and the Composition of Lead White. Studies in the History of Art. N. G. o. Art.* Washington, D.C.: 121-133.
- LEGRAND S., VANMEERT F., VAN DER SNICKT G., ALFELD M., DE NOLF W., DIK J. and JANSSENS K. (2014). "Examination of historical paintings by state-of-the-art hyperspectral imaging methods: from scanning infra-red spectroscopy to computed X-ray laminography." *Heritage Science* **2**: 13-24.
- MARIANI P.C. (2008). *I disegni di Leonardo da Vinci e della sua cerchia nelle collezioni pubbliche in Francia.* Florence, Giunti.
- NAKAI I. and ABE Y. (2012). "Portable X-ray powder diffractometer for the analysis of art and archaeological materials." *Appl. Phys. A* **106**: 279-293.
- NASH S. (2010). "The supply, acquisition, cost and employment of painter's materials at the Burgundian court, c. 1375-1419." *Trade in artist's materials* pp.97-142. Londres, Archetype Publications.
- POUYET E., FAYARD B., SALOME M., TANIGUCHI Y., SETTE F. and COTTE M. (2015). "Thin-sections of painting fragments: opportunities for combined synchrotron-based micro-spectroscopic techniques." *Heritage Sci.* **3**: 1-31.
- RAVAUD E., EVENO M., CALLIGARO T., GONZALEZ V., WALLEZ G., NOWIK W. and AUFORT J. (2014). *Study of a pre-primed canvas bundle from Binant color merchant.* ICOM-CC, Melbourne.
- RAVAUD E., PICHON L., LAVAL E., GONZALEZ V., EVENO M. and CALLIGARO T. (2016). "Development of a versatile XRF scanner for the elemental imaging of paintworks." *Applied Physics A* **122**(1): 17-23.

## Références bibliographiques

- RIETVELD H. M. (1969). "Profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *J. Appl. Crystallogr.* **2**: 65-71.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL J. (1993). "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction." *Physica B (Amsterdam)* **192**: 55-69.
- ROMERO-PASTOR J., DURAN A., RODRIGUEZ-NAVARRO A. B., VAN GRIEKEN R. and CARDELL C. (2011). "Compositional and Quantitative Microtextural Characterization of Historic Paintings by Micro-X-ray Diffraction and Raman Microscopy." *Anal. Chem.* **83**: 8420-8428.
- SCOTT D. A. (2001). "The application of scanning x-ray fluorescence microanalysis in the examination of cultural materials." *Archaeometry* **43**: 475-482.
- SOLE V. A., PAPILLON E., COTTE M., WALTER P. and SUSINI J. (2007). "A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra." *Spectrochim. Acta, Part B* **62**(1): 63-68.
- VIATTE F. and FORCIONE V. (2003). *Léonard de Vinci – Dessins et manuscrits*. Paris, Musée du Louvre.
- WELCOMME E., WALTER P., VAN ELSANDE E. and TSOUCARIS G. (2006). "Investigation of white pigments used as make-up during the Greco-Roman period." *Applied Physics A* **83**: 551-556.
- WELCOMME E., WALTER P., BLEUET P., HODEAU J.-L., DOORYHEE E., MARTINETTO P. and MENU M. (2007). "Classification of lead white pigments using synchrotron radiation micro X-ray diffraction." *Applied Physics A* **89**: 825-832.





# **Chapitre V PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU BLANC DE PLOMB**

Le chapitre précédent a permis d'obtenir des indications microstructurales sur les différentes variétés de blanc de plomb employées par les artistes peintres. Ces variétés peuvent être connectées à plusieurs procédés post-synthèse. Cependant, comme nous l'avons écrit dans l'introduction générale de notre travail, il est maintenant nécessaire de mieux comprendre les propriétés transmises au pigment par l'emploi des différents procédés. Nous avons indiqué dans le premier chapitre que la clef des qualités de blanc de plomb réside sans doute dans ses propriétés optiques, qui seraient susceptibles d'être améliorées par les différents traitements considérés.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude des propriétés optiques du pigment. Nous aborderons rapidement les propriétés de diffusion et d'absorption, mais nous nous focaliserons avant tout sur la fluorescence, c'est-à-dire l'émission de lumière suivant une absorption (Gaft, 1998 ; 2010). Contrairement aux phénomènes d'absorption et de diffusion, très importants pour l'aspect du matériau, mais dont les spectres montrent peu de structures, les spectres de fluorescence présentent des bandes généralement bien individualisées, qui apportent donc des informations plus précises sur les espèces optiquement actives et donc sur la relation entre la structure du matériau et ses propriétés. L'objectif de notre étude est d'évaluer les potentialités des spectres de fluorescence comme marqueurs de composition, de voies de synthèse et des traitements post-synthèse du blanc de plomb.

## V.A Généralités sur les propriétés optiques des matériaux

Depuis la révolution quantique du début du XX<sup>ème</sup> s., on sait que la lumière, rayonnement électromagnétique, présente une nature duale ondulatoire et particulaire, qui se révèle selon la façon dont on l'étudie. Ce rayonnement est d'abord un phénomène ondulatoire, dû à la propagation à vitesse constante  $c$  d'un champ électrique et d'un champ magnétique orthogonaux. Les intensités des champs varient de manière sinusoïdale dans l'espace et le temps, à une certaine fréquence  $\nu$ . Selon les lois de Maxwell de la propagation des ondes électromagnétiques. On peut caractériser une onde monochromatique par sa longueur d'onde  $\lambda$ , sa fréquence  $\nu = c/\lambda$  ou son énergie  $E$ . Les gammes sur lesquelles ces grandeurs varient sont représentées sur la Fig. V.1.

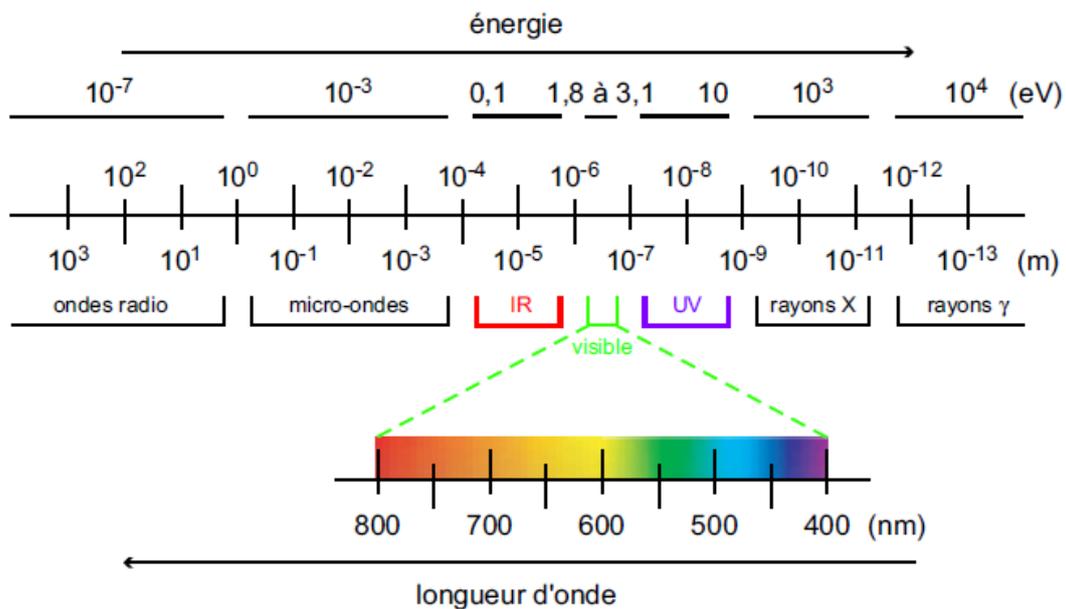


Figure V. 1 : Spectre du rayonnement électromagnétique (Dupuis, 2004).

Cependant, la nature ondulatoire de la lumière ne permet pas d'expliquer l'ensemble des phénomènes dans lesquels elle est impliquée, en particulier les échanges d'énergie avec la matière, tels que l'effet photoélectrique et d'une manière générale toutes les propriétés spectroscopiques de la matière. Il a donc été postulé à la suite des travaux de Planck, Einstein et Compton entre autres que la lumière possède également une nature corpusculaire : elle est composée de *quanta* d'énergie (photons), particules de masse nulle et de spin  $S=\pm 1$  se déplaçant à la vitesse  $c$ .

L'énergie de ces particules est donnée par la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s) et  $\bar{\nu}$  le nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

Un rayonnement monochromatique peut être considéré indifféremment comme un train d'onde centré sur la fréquence  $\nu$  ou comme un paquet de photons d'énergie  $h\nu$ . Du point de vue expérimental, si on s'intéresse à la couleur et aux propriétés optiques en général, on utilise plutôt les longueurs d'onde  $\lambda$ . Le spectroscopiste qui s'intéresse à l'interaction lumière matière pour en tirer des informations sur la matière utilise généralement les nombres d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  pour les spectroscopies microonde, infrarouge et UV-visible (sauf les astrophysiciens qui utilisent plutôt les longueurs d'onde). Dans le domaine UV-visible et aux plus hautes énergies (rayons X et  $\gamma$ ), on utilise plutôt l'énergie des photons en eV, keV ou MeV alors qu'aux très basses énergies (microondes et radiofréquences) on utilise plutôt les fréquences  $\nu$  (en GHz et MHz). Dans ce chapitre, où nous nous intéresserons aux propriétés optiques du blanc de plomb, mais avant tout à leur utilisation à des fins analytiques, nous utiliserons à la fois les longueurs d'onde  $\lambda$  en nm et surtout les énergies de photons en eV.

Si on considère la propagation d'un rayonnement lumineux incident venant frapper un solide d'un point de vue macroscopique, plusieurs phénomènes ont lieu. La lumière incidente peut en effet être réfléchiée à la surface du matériau, de manière spéculaire ou diffuse, selon l'état de surface, mais aussi pénétrer ce dernier. Cette lumière réfractée peut alors être diffusée, transmise, absorbée avec réémission par fluorescence ou non.

#### V.A.1 Absorption et émission de la lumière : une approche quantique

Si l'on considère deux états électroniques  $|\phi_a\rangle$  et  $|\phi_b\rangle$  d'un atome, d'une molécule ou d'un solide, d'énergies  $E_a$  et  $E_b$ . L'interaction entre la lumière et la matière se décrit bien en considérant que cette dernière est « perturbée » par les photons. Au 1<sup>er</sup> ordre, la théorie des perturbations montre que les photons n'interagissent avec la matière que si l'énergie  $h\nu$  du photon incident est égale à  $E_b - E_a$ . Trois phénomènes sont alors possibles : l'absorption d'un photon, l'émission spontanée d'un photon et l'émission stimulée, cette dernière étant le

mécanisme à l'origine de l'effet laser. Les probabilités de transition par seconde de ces trois phénomènes sont données respectivement par les coefficients d'Einstein  $C_{ab}$ ,  $A_{ba}$  et  $B_{ba}$ , reliés entre eux par les relations simples suivantes :  $B_{ba} = C_{ab}$  et  $A_{ba} = B_{ba}(4h\nu^3/c^3)$ . Dans le domaine des fréquences UV-visible et pour des conditions d'illumination standard (éclairage naturel, lampe...), l'émission stimulée est très peu probable par rapport à l'émission spontanée ( $B_{ba} \ll A_{ba}$ ). Nous ne considérerons donc que l'absorption et l'émission spontanée. On utilise le terme de fluorescence lorsque l'émission spontanée succède à une excitation préalable par absorption. Les probabilités de transition  $C_{ab}$  pour l'absorption et  $A_{ba}$  pour l'émission spontanée sont proportionnelles au moment de transition  $|M_{ab}|^2 = |\langle \phi_b | \vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon} | \phi_a \rangle|^2$ , où  $\vec{\mu}$  est l'opérateur moment dipolaire électrique et  $\vec{\epsilon}$  un vecteur unitaire décrivant la polarisation du champ électrique de la lumière. Donc même si la condition de résonance  $h\nu = E_b - E_a$  est satisfaite, l'absorption ou l'émission d'un photon n'est possible que si  $|M_{ab}|^2 \neq 0$ . Ce sont les règles de sélection dans les transitions. Le moment dipolaire étant un vecteur polaire (donc impair), la condition  $|M_{ab}|^2 \neq 0$  nécessite que les fonctions d'onde décrivant les états  $|\phi_a\rangle$  et  $|\phi_b\rangle$  soient de parité différente (c'est la règle de Laporte  $\Delta l = \pm 1$  pour les atomes, où  $l$  est le moment orbital de l'électron), et nécessite également que le spin électronique  $S$  soit le même dans l'état  $|\phi_a\rangle$  et l'état  $|\phi_b\rangle$ , c'est-à-dire la règle  $\Delta S = 0$ .

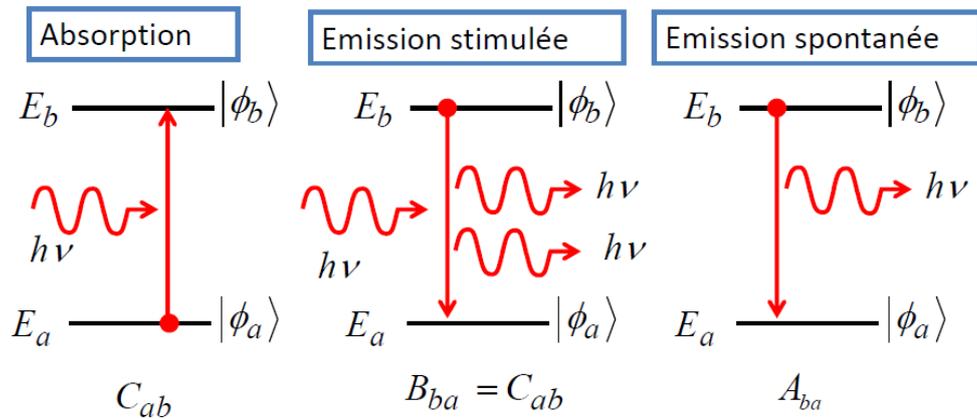


Figure V. 2 : Principe de base des phénomènes d'absorption, émission spontanée et émission stimulée de photons entre deux états quantiques d'énergie  $E_a$  et  $E_b$ . Les probabilités de transition par seconde sont données par les coefficients d'Einstein  $C_{ab}$ ,  $B_{ba}$  et  $A_{ba}$ .

En ce qui concerne le blanc de plomb, nous verrons plus loin dans la partie V.D.2 que les propriétés optiques du matériau sont contrôlées par celle de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ . Sa configuration électronique est  $6s^2$ , c'est-à-dire deux électrons dans l'orbitale  $6s$  ( $l=0$ ). Le principe de Pauli impose que leurs spins soient antiparallèles, soit  $S = 0$ . Si le photon absorbé excite un des deux électrons dans l'orbitale  $6p$  (c'est-à-dire  $l=1$ ), cette transition sera très permise, donc très intense (car  $\Delta l=+1$ ) à la condition que l'orientation des deux spins reste antiparallèle (pour satisfaire la règle  $\Delta S = 0$ ). Une telle transition a lieu dans l'UV assez lointain. Si les deux spins électroniques ont une orientation parallèle ( $S=1$ ), l'état correspondant a une énergie beaucoup plus basse que le précédent, mais il est inaccessible en absorption car la transition est alors interdite de spin ( $\Delta S=1$ ). Nous verrons cependant dans la partie V.D.2 (Fig.V.21) par quel mécanisme cette transition devient permise, et comment elle conditionne les propriétés optiques du blanc de plomb.

En toute rigueur, les diagrammes de la figure V.2 ne sont valables que pour des atomes dans le vide (ou dans un environnement sphérique), c'est-à-dire que l'énergie des photons absorbés et émis est identique, et les spectres correspondants sont des pics très étroits. Or les bandes d'absorption et d'émission dans les molécules et les solides sont généralement très larges, et l'émission est (presque) toujours située à des énergies plus basses ( $\lambda$  plus grandes) que l'absorption (décalage de Stoke). La prise en compte de ces effets nécessite de

considérer les vibrations interatomiques (énergie dans l'infrarouge moyen) en plus des énergies électroniques (dans l'UV-visible). La figure V.3 montre l'énergie de deux états électroniques (par exemple ceux de la figure V.2) en fonction d'une coordonnée de configuration. Pour simplifier,  $Q$  peut être une distance interatomique. Les atomes vibrent autour d'une configuration d'équilibre  $Q_0$ , l'énergie électronique augmente autour de cette configuration, décrivant ainsi un oscillateur harmonique dont les états énergétiques sont quantifiés et représentent les états vibrationnels  $n=0, 1, 2, \dots$  du système. La séparation  $h\nu$  entre états vibrationnels se situe généralement dans l'infrarouge moyen. L'état électronique excité se décrit de la même manière que l'état fondamental avec une coordonnée de configuration à l'équilibre  $Q'_0$ . Si la force de la liaison chimique est différente dans cet état excité, on aura  $Q'_0 > Q_0$  et les potentiels sont alors décalés.

Sachant que les noyaux atomiques sont de  $10^4$  à  $10^5$  fois plus lourds qu'un électron, une transition entre deux états électroniques se fera dans un temps considérablement plus court ( $\sim 10^{-15}$  s) que celui mis en jeu dans le déplacement des atomes pour se mettre dans leur configuration d'équilibre ( $10^{-10} - 10^{-12}$  s). En d'autres termes une transition entre états électroniques est verticale dans un diagramme en coordonnées de configuration. Dans l'exemple de la figure V.3, où le système est dans l'état vibrationnel fondamental  $n=0$  de l'état électronique fondamental, l'absorption d'un photon le mettra dans l'état vibrationnel  $m=2$  de l'état électronique excité. C'est le principe de Franck-Condon. En réalité, il y a une indétermination sur la valeur de la coordonnée de configuration fondamentale (la longueur du niveau  $n=0$ ). Donc la transition couvrira tout le domaine compris entre les deux traits verticaux pointillés, c'est-à-dire que l'absorption sera finalement une bande large centrée sur l'énergie  $U_a$  et de largeur de l'ordre de  $\sim 2(U_0 - U_a)$ . L'énergie  $U_a$  et la largeur de la bande d'absorption seront d'autant plus grandes que les potentiels sont décalés ( $Q'_0 - Q_0$  élevé).

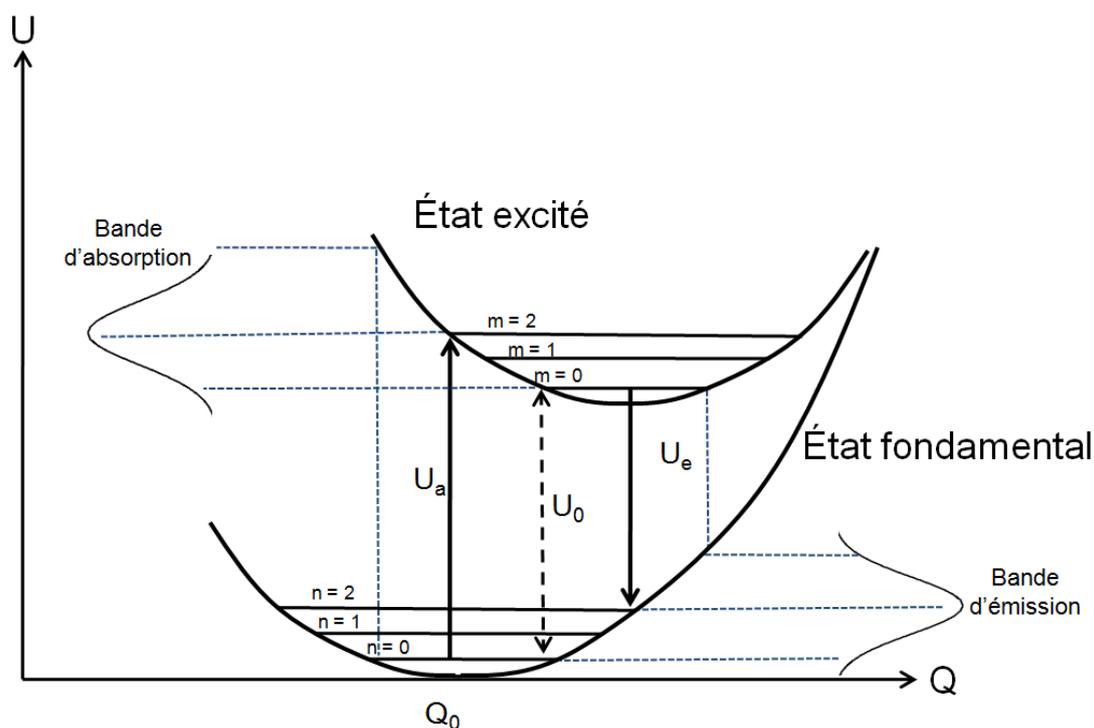


Figure V. 3 : Description de l'absorption et de la fluorescence dans un diagramme de coordonnées de configuration, décrivant l'énergie ( $U$ ) en fonction de la coordonnée de configuration ( $Q$ ). L'excitation depuis le niveau vibrationnel  $n=0$  de l'état fondamental à l'état excité résulte en une bande d'absorption d'énergie  $U_a$ . La relaxation du système, i.e. depuis le niveau vibrationnel  $m=0$  de l'état excité à l'état fondamental cause l'apparition d'une bande d'émission d'énergie  $U_e$  plus basse que l'absorption. La différence en énergie entre les niveaux vibrationnels les plus bas en énergie ( $n=0$  et  $m=0$ ) est  $U_0$ , avec  $U_a > U_0 > U_e$ .

Pour expliquer le décalage de Stoke entre absorption et fluorescence, il est nécessaire de considérer les temps caractéristiques des quatre étapes du phénomène : 1) La durée de l'excitation (l'absorption) est très courte, de l'ordre de la femtoseconde ( $10^{-15}$  s) ; 2) Le temps que mettent les noyaux pour se placer à leur configuration d'équilibre est de l'ordre de la picoseconde ( $10^{-12}$  s) ; 3) même si la transition est très permise en absorption et en émission, le temps de vie  $\tau_r = 1/A_{ba}$  de l'état excité est de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-8}$  s. En conséquence juste après le phénomène d'absorption, le système a le temps de se placer à sa configuration d'équilibre  $Q'_0$  de l'état excité (cascade vibrationnelle) avant de redescendre à l'état fondamental par émission de photons en suivant le principe de Franck-Condon (transition verticale de durée  $\sim 10^{-15}$  s). L'émission sera donc également une bande large, mais centrée à une énergie  $U_e < U_0 < U_a$  (décalage de Stoke) (Fig. V.3). Nous verrons dans la partie V.D. que les blancs de plomb se caractérisent par d'importants décalages de Stoke.

## V.A.2 La diffusion de la lumière

La diffusion, que nous aborderons très peu dans ce chapitre, est directement associée à la couleur. On parle de diffusion lorsqu'une particule située sur le chemin d'une onde électromagnétique ôte de l'énergie à l'onde incidente dans la direction initiale de propagation, puis redistribue cette énergie autour d'elle avec une loi angulaire qui lui est propre. Une condition de la diffusion est que la particule considérée et le milieu environnant doivent posséder des indices de réfraction différents. Le phénomène de diffusion dépend largement du rapport entre la taille des particules diffusantes et la longueur d'onde du rayonnement. Lorsque la dimension de la particule est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du rayonnement incident ( $r < \lambda/30$ ) on parle de diffusion Rayleigh. Cette diffusion, qui est isotrope dans toutes directions de l'espace, est proportionnelle au carré du volume de la particule et inversement proportionnelle à la puissance quatrième de la longueur d'onde. Lorsque  $r > \lambda/30$ , la théorie de Rayleigh ne suffit plus à expliquer le phénomène de diffusion qui présente alors une dépendance angulaire importante. On parle alors de diffusion de Mie. La distribution spatiale de la lumière diffusée n'est plus isotrope et dépend fortement de la forme de la particule diffusante (sphère, cylindre, plaquette etc...). Si cette dernière ne s'applique en principe qu'à des particules sphériques homogènes, elle a été généralisée à d'autres morphologies. Notons que cette théorie s'applique en toute rigueur à l'ensemble des diffuseurs, bien que seules les particules ne s'inscrivant pas dans le cadre de la théorie de Rayleigh sont abusivement appelées diffuseurs de Mie.

Du point de vue quantique, et par analogie avec les phénomènes à un photon d'absorption et d'émission (effets du 1<sup>er</sup> ordre), la diffusion de la lumière est un phénomène du 2<sup>ème</sup> ordre, qui met en jeu deux photons. C'est un phénomène non résonnant qui intervient quand l'énergie du photon incident est différente des écarts entre états électroniques du système. La diffusion élastique (Rayleigh) met en jeu l'absorption d'un photon dans un état « virtuel » avec réémission immédiate du même photon dans une direction différente (Fig.V.4). La relation d'indétermination d'Heisenberg  $\Delta E \cdot \Delta t \approx h/2\pi$  indique que l'énergie d'un état quantique n'est parfaitement déterminée que si sa durée de vie est infinie. À l'opposé dès lors que le temps d'occupation d'un état est extrêmement court (par exemple  $10^{-15}$  s), il existe une indétermination  $\Delta E \approx h/2\pi \Delta t$  sur son énergie. Dans la figure V.4, l'état

« virtuel » intermédiaire correspond donc à l'état  $|\phi_c\rangle$  mais dont l'énergie (normalement  $E_c$ ) est indéterminée en raison de la brièveté de son temps d'occupation.

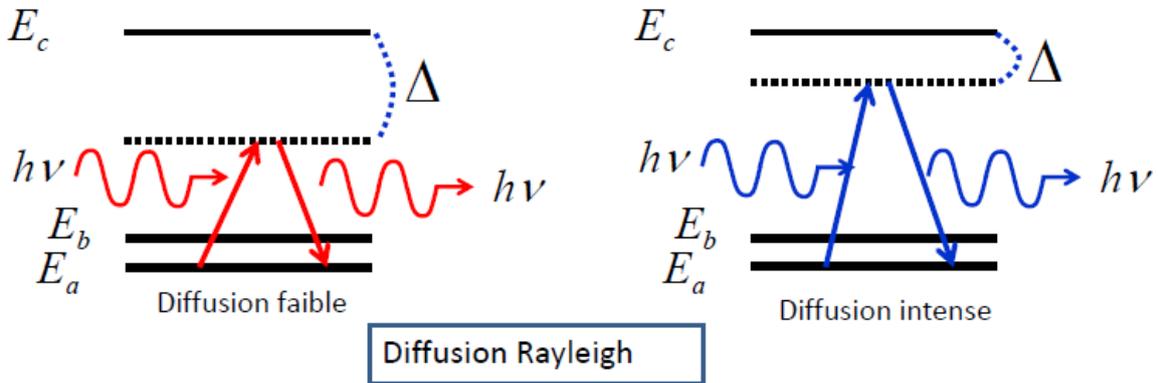


Figure V. 4 : Mécanisme de diffusion élastique de la lumière (diffusion Rayleigh).

La probabilité de diffusion Rayleigh est proportionnelle à  $\left| \langle \phi | \vec{\mu} | \phi_c \rangle \langle \phi_c | \vec{\mu} | \phi_a \rangle \right|^2 / \Delta^2$ , où  $\Delta$  est l'écart entre l'état réel et l'état virtuel. Ainsi si  $E_c - E_a$  est dans l'UV, la diffusion sera d'autant plus intense que  $\Delta$  est petit, donc que les photons incidents ont une énergie élevée ( $\lambda$  faible). Sur la figure V.4, les états d'énergie  $E_a$  et  $E_b$  représentent deux états vibrationnels (écarts dans l'IR moyen). La diffusion est inélastique (diffusion Raman) lorsque l'état final ( $E_b$  ou  $E_a$ ) est différent de l'état initial ( $E_b$  ou  $E_a$ ).

## V.B Aspects expérimentaux

### V.B.1 Rappel sur l'origine et la nomenclature des échantillons

Dans le cadre de cette étude optique, des échantillons des deux phases constitutives du blanc de plomb ont été analysés (**C** = cérusite, **HC** = hydrocérusite). Dans le but d'obtenir des informations sur une possible influence de la méthode de synthèse sur les propriétés optiques des phases, nous avons dans un premier temps sélectionné des échantillons issus de différentes voies de synthèse (décrits au chapitre III):

- échantillons purs synthétisés par précipitation (contrôle du  $pH$ ) :  $C_{chem}$ ,  $HC_{chem}$
- échantillons « purs » synthétisés par corrosion du plomb métallique dans le cadre de ce travail :  $C_{corr}$ ,  $HC_{corr}$
- échantillon commercial synthétisé par une reproduction du procédé hollandais :  $HC_{90}/C_{10Stack}$ . Les chiffres en indice représentent le pourcentage de la phase dans le mélange, ici 90% d'hydrocérusite pour 10 % de cérusite.
- échantillons historiques (XIX<sup>ème</sup> s.) du *National Museum of Scotland*:  $HC_{30}/C_{70hist}$  (échantillon NMS6143),  $HC_{65}/C_{35hist}$  (échantillon NMS6144).

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence des procédés post-synthèse (traitement en milieu acide/aqueux, maturation entraînant une augmentation de la taille des cristallites, exposition prolongée à la lumière solaire) sur les propriétés optiques. Nous avons alors sélectionné des échantillons synthétisés en laboratoire ayant subi de tels traitements. L'ensemble des échantillons étudiés est listé dans le tableau V.1.

<b>Échantillon</b>	<b>HC:C (w%)</b>	<b>Voie de synthèse</b>	<b>Traitement post-synthèse</b>
C <sub>chem</sub>	0:100	Précipitation, pH contrôlé (P)	-
C <sub>chem</sub> (Mat15)	0:100	P	Maturation en milieu aqueux pendant $t = 15$ j
C <sub>chem</sub> (Mat90)	0:100	P	Maturation en milieu aqueux pendant $t = 90$ j
C <sub>chem</sub> (Mat180)	0:100	P	Maturation en milieu aqueux pendant $t = 180$ j
HC <sub>chem</sub>	100:0	P	-
HC <sub>chem</sub> (Mat15)	0:100	P	Maturation en milieu aqueux pendant $t = 15$ j
HC <sub>chem</sub> (Mat90)	100:0	P	Maturation en milieu aqueux pendant $t = 90$ j
HC <sub>chem</sub> (Mat_hydroterm)	100:0	P	Maturation en autoclave pendant $t = 7$ j, à $T = 80^{\circ}\text{C}$
C <sub>corr</sub>	0:100	Corrosion du plomb métallique (C)	-
HC <sub>corr</sub>	100:0	C	-
HC <sub>90</sub> /C <sub>10</sub> <sub>stack</sub>	90:10	C (Procédé d'empilement « commercial »)	Lavage dans l'eau + broyage
HC <sub>30</sub> /C <sub>70</sub> <sub>hist</sub>	30:70	?	?
HC <sub>65</sub> /C <sub>35</sub> <sub>hist</sub>	65:35	?	?
C <sub>chem</sub> (UV)	0:100	P	Exposition solaire pendant $t = 7$ j
HC <sub>chem</sub> (UV)	100:0	P	Exposition solaire pendant $t = 7$ j
HC <sub>chem</sub> (AcOH)	86:14	P	Lavage dans acide acétique (5%) pendant $t = 5$ min
C <sub>chem</sub> (AcOH)	0:100	P	Lavage dans acide acétique (5%) pendant $t = 5$ min
HC <sub>chem</sub> (H <sub>2</sub> O)	100:0	P	Chauffage dans H <sub>2</sub> O à $T = 80^{\circ}\text{C}$ pendant $t = 3$ h
C <sub>chem</sub> (H <sub>2</sub> O)	25:75	P	Chauffage dans H <sub>2</sub> O à $T = 80^{\circ}\text{C}$ pendant $t = 3$ h
HC/C <sub>stack</sub> (AcOH_w)	78:22	C	Lavage dans acide acétique (5%) pendant $t = 5$ min
HC/C <sub>stack</sub> (AcOH_g)	37:63	C	Broyage dans acide acétique (5%) pendant $t = 5$ min
HC/C <sub>stack</sub> (H <sub>2</sub> O)	100:0	C	Chauffage dans H <sub>2</sub> O à $T = 80^{\circ}\text{C}$ pendant $t = 3$ h

*Tableau V. 1 : Échantillons analysés au cours de cette étude des propriétés optiques*

## V.B.2 Réflectance et absorbance

Les mesures de réflectance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre NCS Ruby. Cet appareil est constitué d'une source intégrée (lampe halogène), d'un dispositif optique et d'un capteur CCD. Le dispositif optique permet de focaliser le faisceau lumineux, et de sélectionner la taille du spot (1, 3, 6 ou 10 mm de diamètre). La mesure de réflectance a lieu par rétrodiffusion, avec une lumière incidente et réfléchi collectée sous le même angle par des fibres optiques. La distance avec la surface de l'échantillon étudié est de 7 cm. La géométrie de mesure utilisée au C2RMF consiste à placer le dispositif optique à un angle de 26° avec cette surface. Cet angle permet d'éviter la réflexion spéculaire, et a été choisi car il fournit le meilleur compromis d'optimisation de la sensibilité, de reproductibilité et de précision des mesures (Chiron et Menu, 1999).

Du point de vue spectral, le spectromètre RUBY couvre la gamme 400 à 800 nm, avec une résolution de 0,6 nm/pixel. Le blanc est obtenu avec un blanc de référence Spectralon® de marque Labsphère. Le noir est obtenu en « perdant » le faisceau, c'est-à-dire en positionnant la tête optique de manière à pointer une distance trop importante pour que toute lumière soit réfléchi sur le capteur.

Les mesures en absorption ont été réalisées sur un spectromètre CARY 6000i UV-Vis-NIR. Ce spectromètre est sensible sur une gamme 200-1700 nm (lampe UV au deutérium pour la gamme 200-400nm ; lampe Vis-NIR au tungstène pour la gamme 400-1700nm). Le détecteur utilisé est un compteur InGaAs. Un système de refroidissement par effet Peltier est couplé à ce détecteur conférant un très bon ratio signal/bruit à la mesure. Des fentes ajustables permettent un contrôle précis de la résolution : la largeur de bande a été fixée pour nos mesures à 0.3 nm.

Le spectromètre permet d'effectuer des mesures sur des échantillons sous forme de poudres, via l'ajout d'une sphère intégrante au montage. Cette sphère permet de mesurer l'absorbance du matériau en moyennant correctement selon tous les angles d'illumination et d'observation. Comme pour la spectroscopie de réflectance, le blanc de référence est un Spectralon®.

### V.B.3 Fluorescence

L'excitation de la fluorescence a été réalisée en utilisant un LASER EKSPLA NT242 pulsé de type EPO, à une fréquence de 10 Hz. Le laser est accordable en longueur d'onde, entre 220 et 2500 nm. Dans le cadre de notre étude, la gamme d'excitation a été fixée entre 250 nm (4,9 eV) et 400 nm (3,1 eV). Pour chaque excitation, un spectre en émission est enregistré. Le montage est complété par un polariseur et une lame de quartz, utilisée afin de diminuer l'intensité du signal, cela pour ne pas endommager les échantillons. L'émission est enregistrée par une caméra ICCD (EGG Applied Instrument), sensible entre 220 nm (5,6 eV) et 800 nm (1,5 eV). Le signal est analysé par un monochromateur ACTON SP2300, muni d'un réseau blazé à 500 nm, 300 traits/mm. Le logiciel Winspec est utilisé pour l'acquisition des données. Chaque spectre est enregistré en 25 sec, le temps total d'analyse d'un échantillon est donc de moins de 10 min (16 spectres). Chaque spectre a été corrigé par rapport à la puissance de sortie du laser à chaque énergie d'excitation. Notons que le coefficient correctif est important dans le domaine de l'UV lointain (250 – 300 nm soit 4,1 – 4,9 eV) (Fig. V.5).

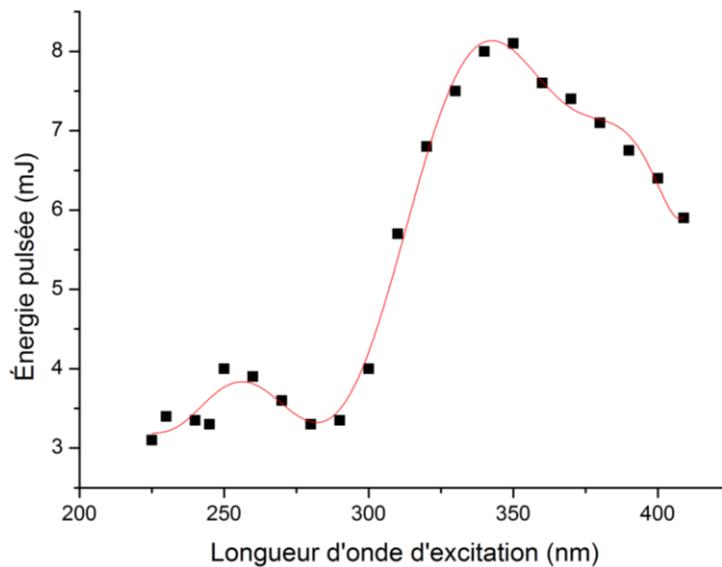


Figure V. 5 : Énergie du laser aux longueurs d'ondes d'excitation considérées.

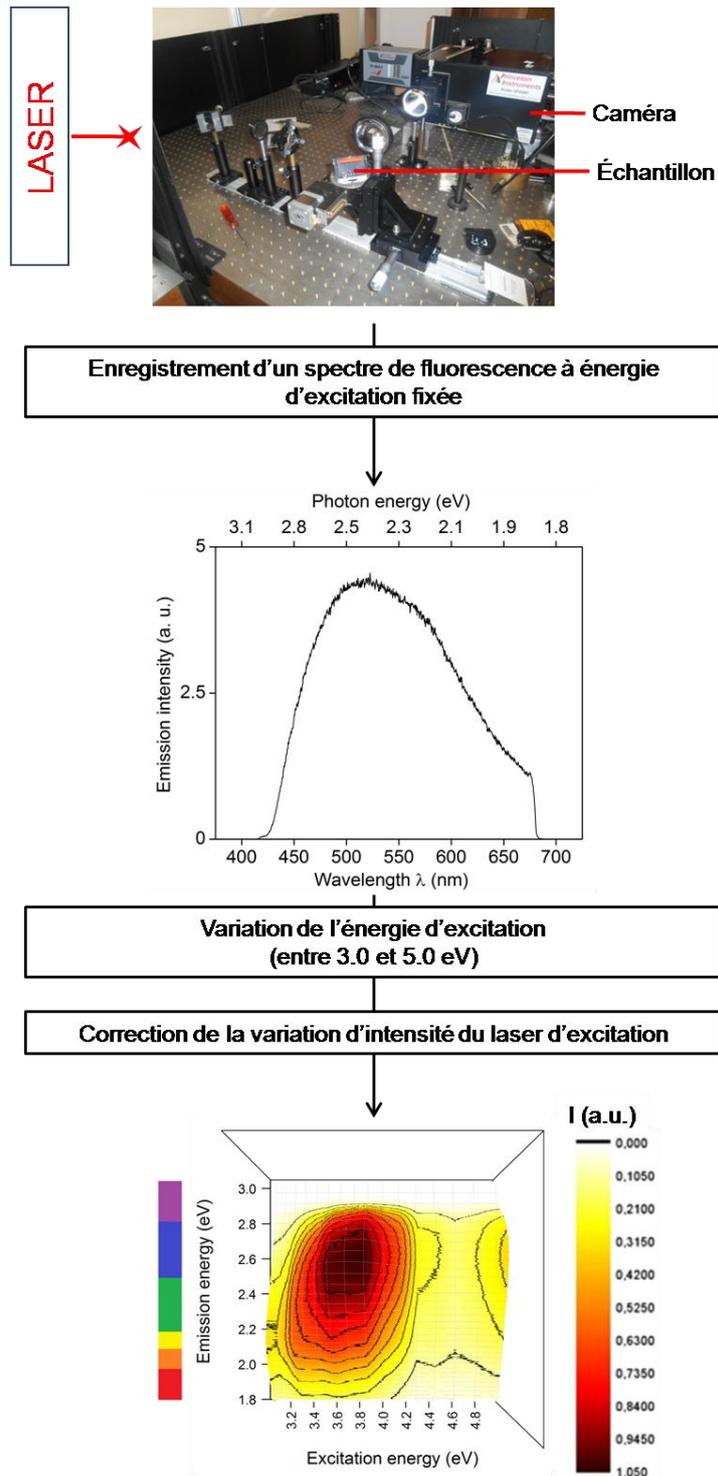


Figure V. 6 : Procédure analytique d'étude des propriétés de fluorescence. Après correction de la variation d'intensité du laser, l'ensemble des spectres est normalisé par rapport au maximum. Les intensités sont donc données en unités arbitraires. Un spectre du rayonnement visible est placé à côté des énergies d'émission pour indiquer dans quelle gamme a lieu la fluorescence.

Dans le cadre de notre étude, les spectres ont été enregistrés avec un pas de 10 nm. Une fois l'ensemble des spectres de l'intervalle d'excitation considéré enregistré, il est possible de compiler les résultats en une représentation « émission versus excitation ». Les spectres sont corrigés de la variation d'intensité du laser d'excitation avec la longueur d'onde. Les résultats donnés par la suite ne sont donc pas quantitatifs car des variations d'intensité peuvent en effet avoir lieu suite à de très faibles variations de géométrie d'une expérience à l'autre, de stabilité du laser, etc. Nous avons vérifié sur deux échantillons ( $HC_{chem}$  et  $C_{chem}$ ) que le laser d'excitation n'induisait pas de dégradation des matériaux, en effectuant le cycle de mesure d'abord par longueur d'onde décroissante, puis en le répétant par longueur d'onde croissante. Les diagrammes sont identiques, montrant qu'aucune dégradation n'est intervenue sous l'excitation par le laser. Enfin, la reproductibilité de l'expérience a été testée en reproduisant une mesure complète pour la totalité des échantillons ( $HC_{chem}$ ,  $C_{chem}$ ,  $HC_{chem}(Mat90)$ ,  $C_{chem}(Mat90)$ ,  $HC30/C70_{hist}$ ,  $HC65/C35_{hist}$ ): ici encore les diagrammes sont identiques. L'ensemble de la procédure analytique est résumée sur la Fig. V.6.

## V.C Résultats : réflectance et absorbance

### V.C.1 Réflectance

En préambule à l'étude des propriétés optiques du pigment blanc de plomb, nous avons mené une étude spectroscopique sur des échantillons représentatifs d'une couche de peinture. Des mélanges [pigment + liant organique] ont été réalisés en utilisant :

- Les deux phases minérales C et HC, synthétisées selon différentes méthodes (précipitation chimique, corrosion du plomb métallique), à des morphologies variées (cérusite :  $C_{chem}$ ,  $C_{chem}(Mat15)$ ,  $C_{chem}(Mat90)$ ,  $C_{chem}(Mat180)$  ; hydrocérusite :  $HC_{chem}$ ,  $HC_{chem}(Mat15)$ ,  $HC_{chem}(Mat90)$ ,  $HC_{chem}(Mat180)$ ,  $HC_{chem}(hydrotherm\_T80)$  et mélange  $HC90/C10_{stack}$ , que l'on notera par la suite  $HC/C_{stack}$ ).
- Un liant organique identique pour tous les échantillons : huile de lin non siccative.

Nous avons pris garde à toujours utiliser la même proportion pigment/liant (20:1 w%), cela afin d'obtenir des données comparables. Les mélanges obtenus ont été appliqués sur des cartes de contraste calibrées (Erichsen, Ref. 24/5), à l'aide d'un étaleur permettant d'obtenir des couches d'épaisseurs uniformes (15, 30, 45, 60  $\mu\text{m}$ ). Les couches ont alors été caractérisées dans un premier temps par mesure de réflectance sur la gamme visible (400-800 nm), successivement sur fond noir et fond blanc

#### V.C.1.a Influence de la nature de la phase cristalline

On peut constater dans un premier temps, que la réponse optique dans le domaine visible varie en fonction de la phase considérée (Figs. V.7 et V.8).

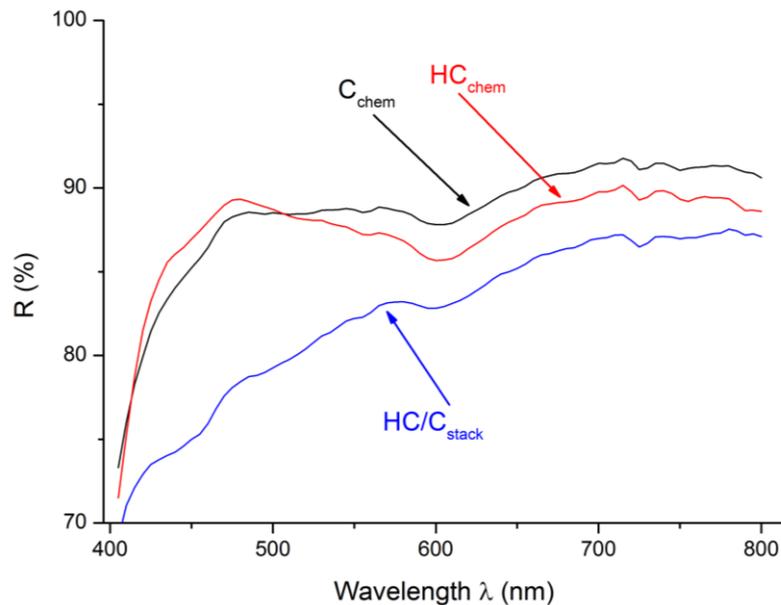


Figure V. 7 : Comparaison des réflectances des échantillons  $HC_{chem}$ ,  $C_{chem}$ ,  $HC/C_{stack}$  - épaisseur de la couche de 60  $\mu\text{m}$ , fond blanc.

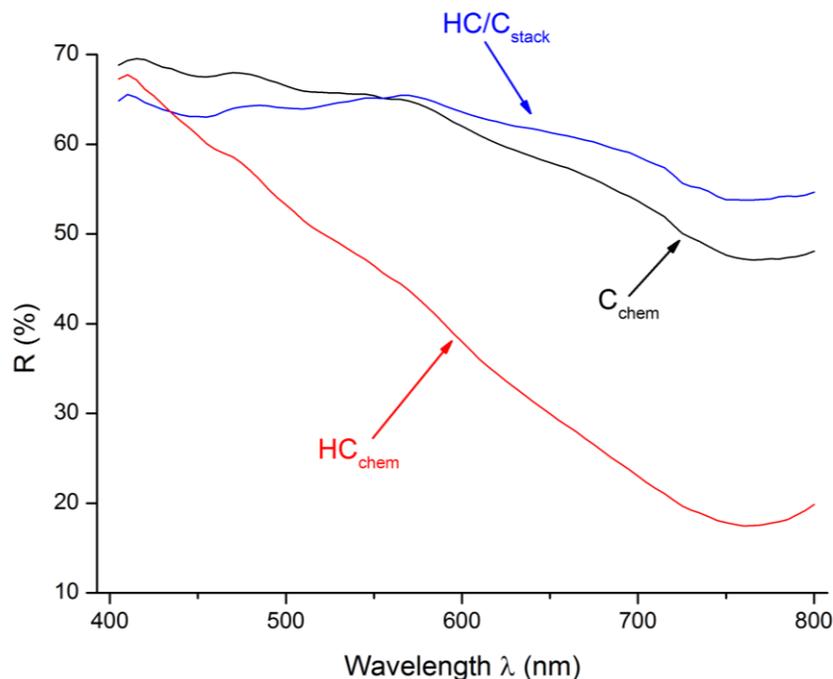


Figure V. 8 : Comparaison des réflectances des échantillons  $HC_{chem}$ ,  $C_{chem}$ ,  $HC/C_{stack}$  - épaisseur de la couche de  $60 \mu m$ , fond noir.

L'influence notable de la voie de synthèse du pigment sur son comportement optique apparaît clairement. On peut donc supposer que la composition des différents blancs de plomb employés par les artistes jouait un rôle dans l'appréciation de leur qualité au niveau visuel.

Un autre résultat intéressant a été obtenu en comparant les résultats obtenus à partir des mêmes mélanges étalés cette fois sur un fond noir. On constate alors que la couche de peinture [ $HC_{chem} + \text{liant}$ ] possède une forte teinte bleutée. Les observations MEB de la phase  $HC_{chem}$  indiquant la présence de nombreuses cristallites de dimensions  $< 100 \text{ nm}$ , ce phénomène peut donc s'expliquer par une diffusion Rayleigh due à la présence de nanoparticules (Fig. V.9).

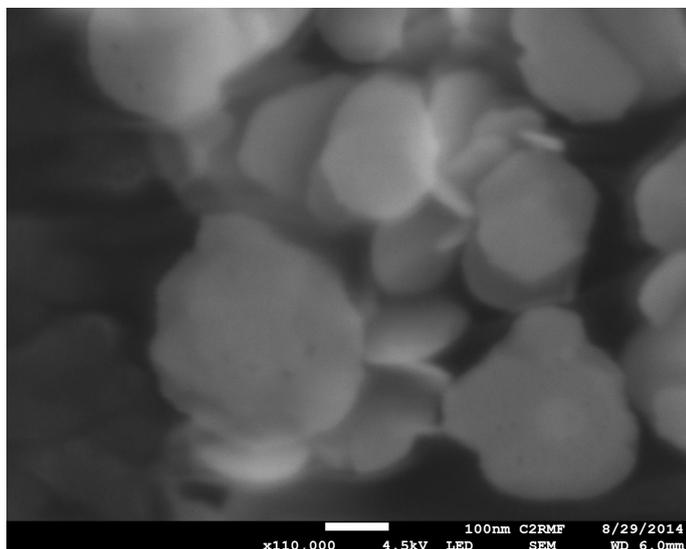


Figure V. 9 : Observation MEB de particules de tailles  $< 100$  nm pour l'échantillon  $HC_{chem}$

Notons que la diffusion des particules de blanc de plomb dans le bleu a été proposée par S. De Behault comme une propriété possiblement recherchée par les peintres désireux de jouer de ces nuances, par exemple pour obtenir des reflets bleutés subtils (De Behault, 2010). Le procédé post-synthèse de sélection des tailles de particules par lévigation aurait donc pu être utilisé à cet effet, afin de ne conserver que les cristallites de pigment de plus petite taille possédant cette intéressante propriété optique. On relève de plus dans plusieurs sources historiques le conseil fait au peintre de choisir le pigment « *le plus fin* » pour effectuer ses travaux les plus précieux (Merrifield, 1849).

Enfin, nous avons vu au chapitre précédent que plusieurs blancs de plomb, particulièrement à la Renaissance, sont composés de cristallites de taille nanométrique. Cette observation fait écho à une expérience menée par Léonard de Vinci, alors qu'il s'interroge sur la vision colorée, et sur la couleur du ciel. Il propose dans un de ses manuscrits une explication anticipant de la diffusion Rayleigh de la lumière :

*J'affirme que l'azur que nous voyons dans l'atmosphère n'est pas sa couleur propre, mais est causé par une humidité chaude qui s'évapore en particules très petites et invisibles et qui est frappée par les rayons du soleil et devient lumineuse [...].*

Pour prouver cette théorie, il utilise le blanc de plomb, mais en ayant soin de préciser qu'il faut utiliser un pigment d'une qualité particulière :

*Mais qui veut en avoir la preuve définitive, qu'il peigne une planche en plusieurs couleurs, parmi lesquelles doit se trouver un très beau noir ; et qu'il mette par-dessus une couche très fine et transparente de céruse. Il verra alors que le blanc de cette céruse ne paraîtra sur aucune couleur d'un bleu aussi beau qu'au dessus du noir ; **mais elle doit être très fine et bien moulue.***

Léonard de Vinci, MS LEIC. 4r

Nous avons donc reproduit une expérience réalisée par Léonard en 1506, en observant exactement le même effet. Nous pouvons supposer que Léonard a su jouer de cet effet, en choisissant lorsqu'il souhaitait un blanc de plomb composés de très fines particules, obtenu par exemple par lévigation.

#### *V.C.1.b Influence de la taille des particules*

On constate que pour les deux phases, plus le murissement est avancé (i.e. plus la taille des particules augmente), plus la réflectance est importante (Figs. V.10 et V.11). Ceci est particulièrement visible pour la cérusite, avec une augmentation de réflectance supérieure à 10% entre  $C_{chem}$  et  $C_{chem(Mat90)}$ .

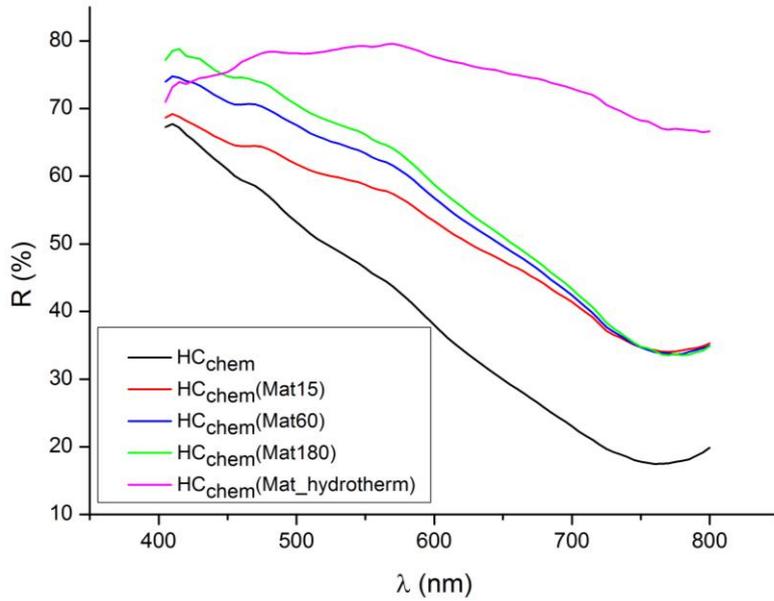


Figure V. 10 : Réflectance des échantillons d'hydrocérusite - épaisseur de la couche de 60  $\mu\text{m}$ , fond noir : influence de la taille des cristallites.

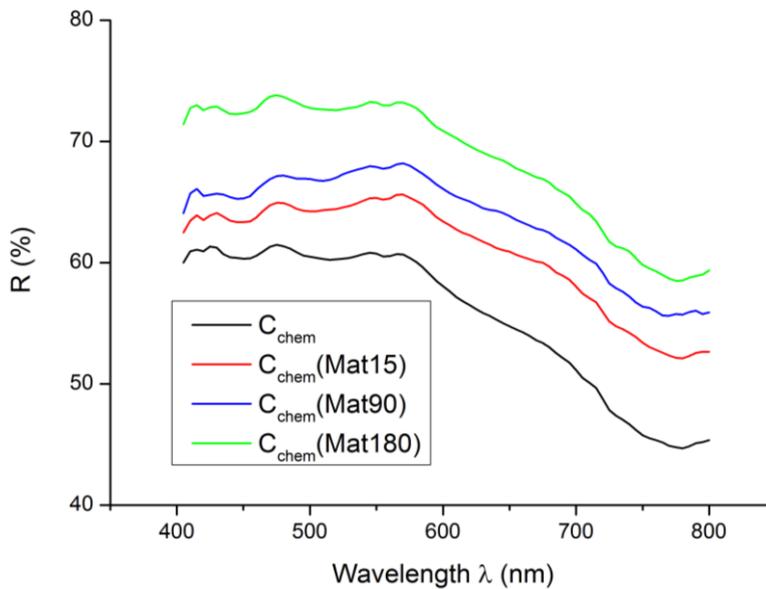


Figure V. 11 : Réflectance des échantillons de cérusite - épaisseur de la couche de 60  $\mu\text{m}$ , fond noir : influence de la taille des cristallites.

On observe également que plus la taille des particules d'hydrocérusite augmente, plus la teinte bleutée s'estompe (Fig. V.10). Ceci confirme l'hypothèse d'une diffusion Rayleigh : avec l'augmentation du temps de murissement, les nano-particules croissent, et la diminution de leur nombre entraîne la perte de la diffusion dans le bleu. Si on considère la synthèse accompagnée d'un murissement hydrothermal (croissance en autoclave,  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $t = 7\text{j}$ ), on

constate la disparition totale de la teinte bleue : les nano-particules d'HC sont inexistantes, et la réflectance du mélange [pigment+liant] correspond à celle d'un matériau blanc.

On peut constater que si les premiers jours de croissance des particules entraînent un changement marqué au niveau microstructural, et donc optique, la différence de réflectance entre  $HC_{chem}$ ,  $HC_{chem}(Mat15)$  et  $HC_{chem}(Mat90)$  et  $HC_{chem}(Mat180)$ , est faible, illustrant la difficulté à obtenir des plaquettes d'HC de taille importante à partir d'une synthèse par précipitation suivi d'un simple murissement à température ambiante en conditions aqueuses : seul le murissement en conditions hydrothermales ( $T = 80^{\circ}C$ ,  $t = 7j$ ) permet d'obtenir des plaquettes de tailles importantes.

### V.C.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Des mesures d'absorbance ont été réalisées sur trois échantillons ( $C_{chem}$ ,  $HC_{chem}$ ,  $HC/C_{stack}$ ) sous forme de poudre. Les mesures ont été effectuées sur une plage de 280 à 800 nm (6,2 eV à 1,5 eV) (Fig. V.12).

La première constatation est que toutes les formes de blanc de plomb réfléchissent la lumière visible (390 à 780 nm soit 1,6 à 3,2 eV) et absorbent dans l'UV. Cependant, la pente du front d'absorption diffère entre les pigments synthétisés en laboratoire par voie chimique et le blanc de plomb issu d'une synthèse par procédé d'empilement. Le front d'absorption (~5 eV) de ce dernier est nettement plus abrupt que celui de la cérusite et de l'hydrocérusite obtenues par précipitation. Cette constatation souligne le rôle déterminant du désordre et de possibles défauts ponctuels (atomiques, moléculaires, impuretés) dans les propriétés optiques des échantillons étudiés : en dessous du front d'absorption (le gap optique), le comportement optique est en effet déterminé par les défauts. Si on connecte la présence de défauts à la méthode de synthèse utilisée lors de la préparation du pigment, on voit apparaître l'intérêt d'une étude fine des propriétés optiques pour discriminer ces voies de synthèse dans des échantillons historiques, voire des tableaux. On constate également que le spectre de la cérusite présente deux pics d'absorption dans l'UV, à 4,9 et 5,25 eV, absents du spectre de l'hydrocérusite.

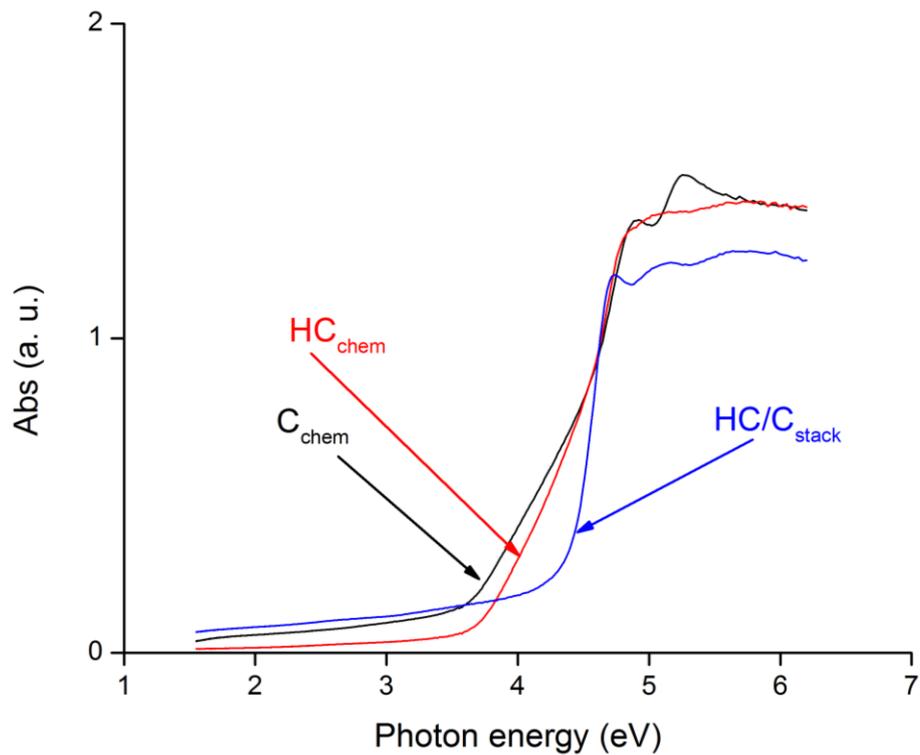


Figure V. 12 : Absorbance des échantillons  $C_{chem}$ ,  $HC_{chem}$ ,  $HC/C_{stack}$

### Conclusion partielle :

La taille des cristallites, paramètre fortement dépendant de la synthèse et des procédés post-synthèse a une influence sur la réflectance d'une couche de blanc de plomb. Plus les cristallites sont de taille importante, plus la réflectance est grande. Dans le cas de l'hydrocérusite, la diffusion Rayleigh est possible en présence de nano-particules. Les défauts semblent jouer un rôle déterminant dans les propriétés optiques des deux phases.

## V.D Spectroscopie de fluorescence

Dans la suite de notre étude, nous décrirons d'abord qualitativement les spectres d'émission excités dans une gamme d'énergies de photons de 3 à 5 eV (partie V.D.1). Nous aborderons ensuite le problème de l'origine des émissions observées (partie V.D.2). Dans une troisième partie nous discuterons des effets des traitements post-synthèse (partie V.E).

### V.D.1 Résultats

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux émissions excitées à deux énergies de photons particulières, 5 eV (248 nm) et 3,44 eV (360 nm). La Fig. V.13 montre les spectres d'émission de nos matériaux excités à 5eV, énergie correspondant au seuil d'absorption optique des matrices cérusite et hydrocérusite (voir Fig. V.12).

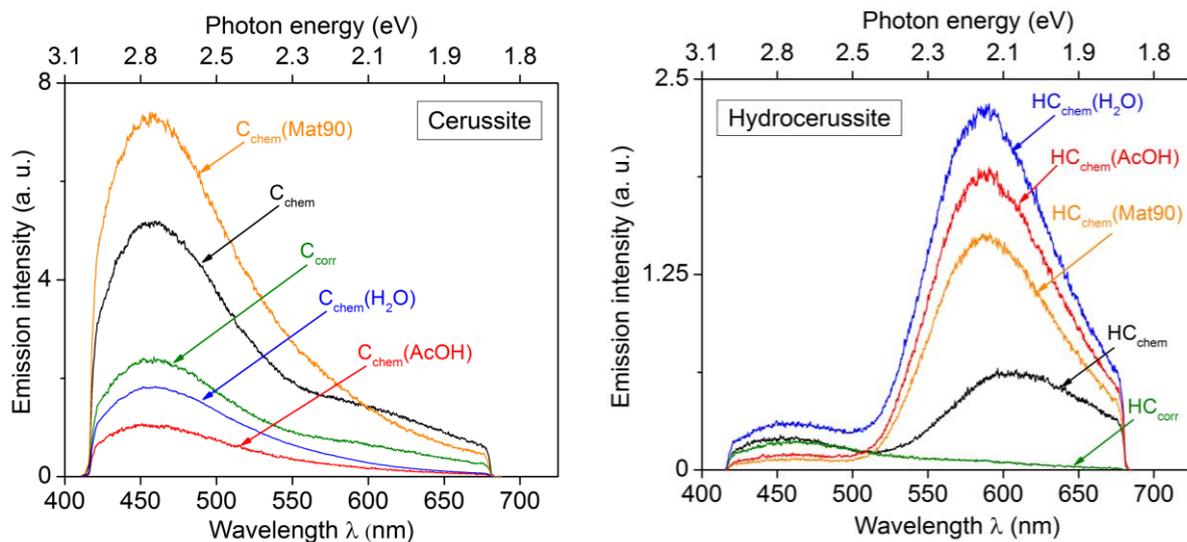


Figure V. 13 : Spectres de luminescence de la cérusite et de l'hydrocérusite pour une énergie d'excitation de 5 eV

Pour la cérusite, on observe une unique émission centrée à 2,7 – 2,8 eV (458 – 443 nm). Cette bande de largeur à mi-hauteur (FWHM) d'environ 100 nm est identique quelles que soient les méthodes de synthèse (chimique, corrosion) ou les traitements post-synthèse (acide acétique, eau).

Dans le cas de l'hydrocérusite on observe une émission principale centrée à 2,1 – 2,0 eV (590 – 610 nm), également avec une FWHM d'environ 100 nm. Son intensité est globalement plus faible que celle de la cérusite (voir les échelles de la Figure V.13). L'hydrocérusite présente également une émission de faible intensité centrée vers 2,7 eV (458 nm), très probablement due à la présence de traces de cérusite dans les échantillons étudiés, en quantités inférieures à la limite de détection de la diffraction des rayons X de laboratoire (environ 1 w%). On constate ainsi que les spectres d'émission de la cérusite et de l'hydrocérusite ont la même forme, mais présentent des maxima décalés d'environ 0,7 eV, ce qui incite à penser que ces transitions ont la même origine.

Contrairement au cas de la luminescence excitée à 5 eV (c'est-à-dire près du seuil d'absorption de la matrice), la luminescence excitée en dessous de ce seuil se caractérise par une plus grande variabilité, comme le montre la Fig. V.14 pour les spectres obtenus pour une excitation à 3,44 eV (360 nm). Il n'y a plus de distinction nette entre les matrices, mais les spectres dépendent significativement de la méthode de synthèse et des traitements post-synthèse. Ils apparaissent comme la somme d'au moins deux bandes, voire plus. Cette variabilité des spectres d'émission excités sous le seuil d'absorption est très probablement liée à la présence de défauts (défauts atomiques ou moléculaires, impuretés) dont la nature et l'évolution dépendent de toute l'histoire du matériau.

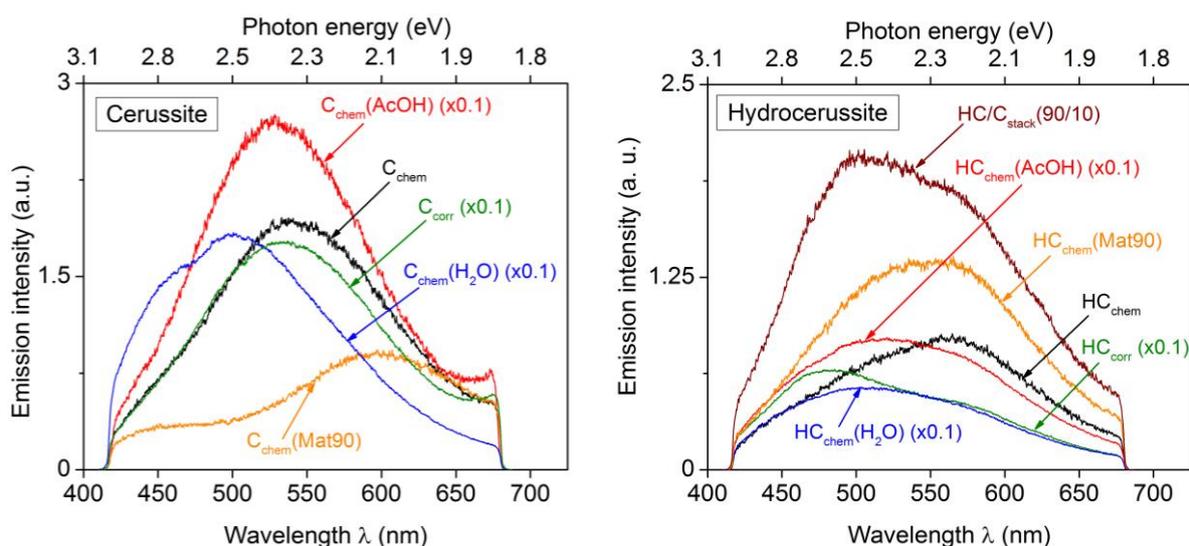


Figure V. 14 : Spectres de luminescence de la cérusite et de l'hydrocérusite pour une énergie d'excitation de 3,44 eV.

**Conclusion partielle :**

Les émissions excitées à 5 eV sont spécifiques de la matrice carbonate.

Les émissions excitées à plus basse énergie semblent caractériser la présence de défauts atomiques ou moléculaires.

Afin d'étudier l'origine de cette variabilité, les spectres de luminescence ont été enregistrés à des longueurs d'ondes d'excitation espacées de 10 nm, et l'ensemble des résultats est représenté sur des diagrammes 2D (intensité de l'émission en fausse couleur) donnant l'énergie de l'émission en fonction de l'énergie d'excitation (Fig. V.6). Tous les spectres de fluorescence ont été corrigés de la variation d'intensité du laser d'excitation avec la longueur d'onde. Afin de bien mettre en lumière les différences dans les intensités relatives des différentes émissions, les intensités sont normalisées sur chaque diagramme (intensités maximales égales à 1).

Les figures suivantes montrent les résultats obtenus pour la cérusite et l'hydrocérusite (ou un mélange des deux) de quatre origines différentes : synthèse par précipitation en milieu aqueux ( $C_{\text{chem}}$  et  $HC_{\text{chem}}$ , Fig. V.15), synthèse par corrosion du plomb métallique ( $C_{\text{corr}}$  et  $HC_{\text{corr}}$ , Fig. V.16), deux échantillons « historiques », en fait des mélanges cérusite-hydrocérusite ( $HC_{65}/C_{35\text{hist}}$  et  $HC_{30}/C_{70\text{hist}}$ , Fig. V.17), et le blanc de plomb « commercial » obtenu par procédé d'empilement, également un mélange ( $HC_{90}/C_{10\text{stack}}$ , Fig. V.18).

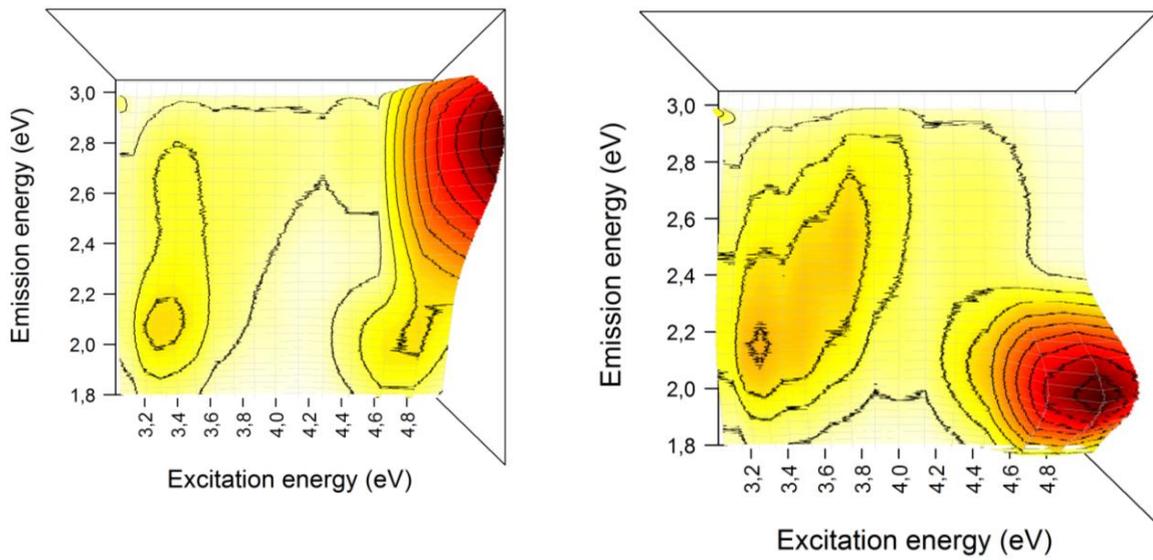


Figure V. 15 : Spectres de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation de la cérusite  $C_{chem}$  (à gauche) et de l'hydrocérusite  $HC_{chem}$  (à droite) synthétisées par précipitation en phase aqueuse.

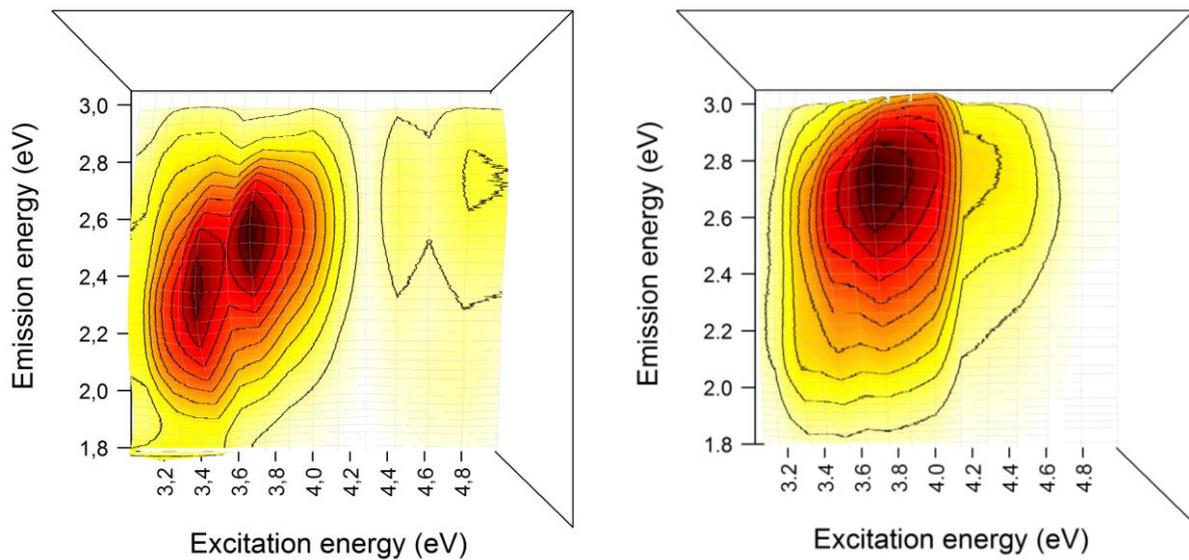


Figure V. 16 : Spectres de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation de la cérusite  $C_{corr}$  et de l'hydrocérusite  $HC_{corr}$  synthétisées au laboratoire par corrosion du plomb métallique.

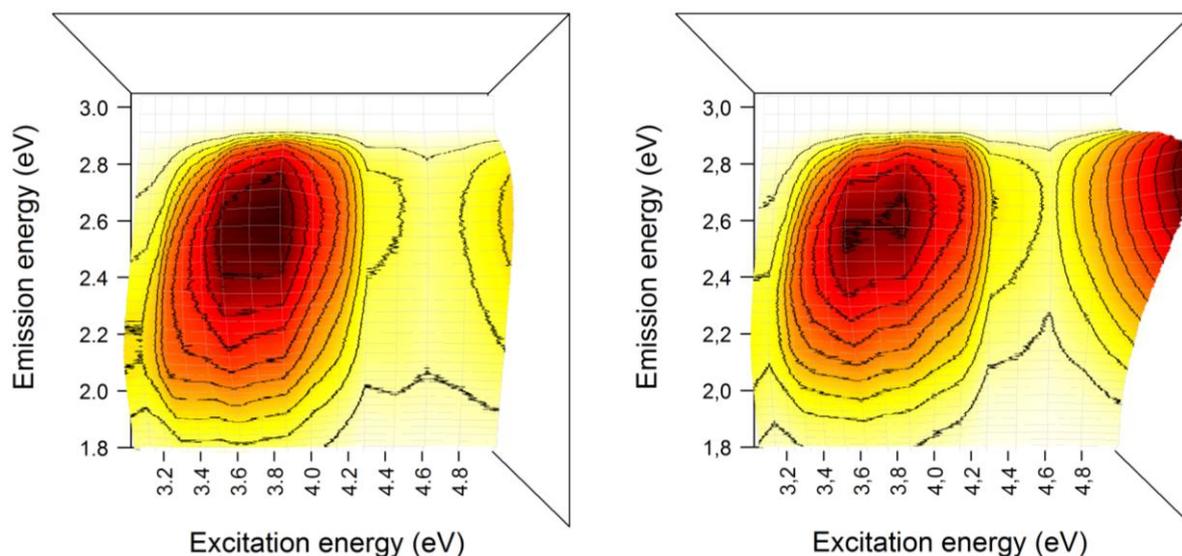


Figure V. 17 : Spectres de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation des échantillons « historiques »  $HC_{65}/C_{35}_{hist}$  et  $HC_{30}/C_{70}_{hist}$  de rapports HC/C égaux à 65/35 et 30/70 w%.

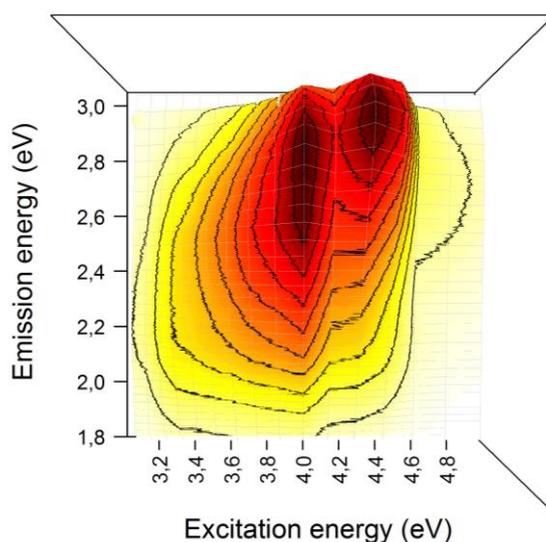


Figure V. 18 : Spectres de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation de l'échantillon « commercial »  $HC_{90}/C_{10}_{stack}$  de rapport HC/C égal à 90/10.

La première constatation est que l'allure globale des spectres d'émission-excitation est clairement liée à leur voie de synthèse. Concernant les échantillons synthétisés par voie aqueuse (Fig. V.15), on retrouve bien les caractéristiques décrites plus haut, à savoir que l'excitation vers 5 eV donne une émission vers 2,8 eV pour la césusite et 2,1 eV pour l'hydrocésusite. Pour ces deux échantillons une bande d'absorption centrée vers 3,4 eV est responsable de l'excitation d'une émission de faible intensité centrée vers 2,1 – 2,2 eV. Dans

les échantillons synthétisés par voie chimique, les spectres de fluorescence sont dominés par l'émission intrinsèque des matrices, les défauts contribuant peu à l'émission totale.

Au contraire les spectres de luminescence des échantillons synthétisés au laboratoire par corrosion du plomb ( $C_{\text{corr}}$  et  $HC_{\text{corr}}$ , Fig. V.16) sont dominés par les défauts, à tel point que sur les spectres d'intensités normalisées à 1, l'émission intrinsèque de la cérusite à 2,8 eV apparaît peu, et celle à 2,1 eV de l'hydrocérusite n'apparaît même plus du tout. Notons cependant que ces deux émissions sont bel et bien présentes. Les émissions intenses attribuées aux défauts sont légèrement différentes pour les deux matrices : deux larges bandes d'émission à 2,4 eV et 2,5 eV excitées vers 3,5 eV et 3,7 eV pour la cérusite, et une large bande d'émission vers 2,8 – 2,1 eV excitée par une large bande d'absorption centrée vers 3,8 eV pour l'hydrocérusite. Cette complexité laisse à penser que plusieurs types de défauts, aux propriétés optiques semblables mais légèrement différentes, sont sans doute présents.

Si on compare les spectres des échantillons synthétisés au laboratoire avec les échantillons « historiques » (Fig. V.17), on constate clairement que ces derniers sont très semblables à ceux que nous avons synthétisés par corrosion, dominés par les défauts, et avec les mêmes caractéristiques. Cependant, cette contribution des défauts dans les échantillons historiques est plus faible que dans les échantillons synthétisés par corrosion, car on distingue beaucoup mieux l'émission à 2,8 eV intrinsèque de la matrice cérusite. Cette émission est d'ailleurs plus intense pour l'échantillon  $HC_{30}/C_{70_{\text{hist}}}$ , riche en cérusite, que pour l'échantillon  $HC_{65}/C_{35_{\text{hist}}}$ , dominé par l'hydrocérusite.

Enfin, notons le cas du blanc de plomb commercial obtenu par reproduction d'un procédé d'empilement ( $HC_{90}/C_{10_{\text{stack}}}$ , Fig. V.18). On constate en effet la présence d'une émission assez intense centrée à environ 3 eV (413 nm) et excitée à 4,4 eV (282 nm). La présence de cette espèce se devine à peine sur les autres échantillons étudiés.

Il est instructif de comparer l'absorbance des blancs de plomb avec les spectres d'excitation de leur luminescence (intensité de l'émission en fonction de l'énergie d'excitation). Ceux-ci sont obtenus à partir des Figures. V.15 à V.18, en représentant la variation de l'intensité émise à une énergie donnée (2,8 et 2,1 eV), en fonction de l'énergie d'excitation. Les Figures. V.19 et V.20 montrent le cas des blancs de plomb synthétisés par voie chimique et celui de l'échantillon « commercial »  $HC/C_{\text{stack}}$ .

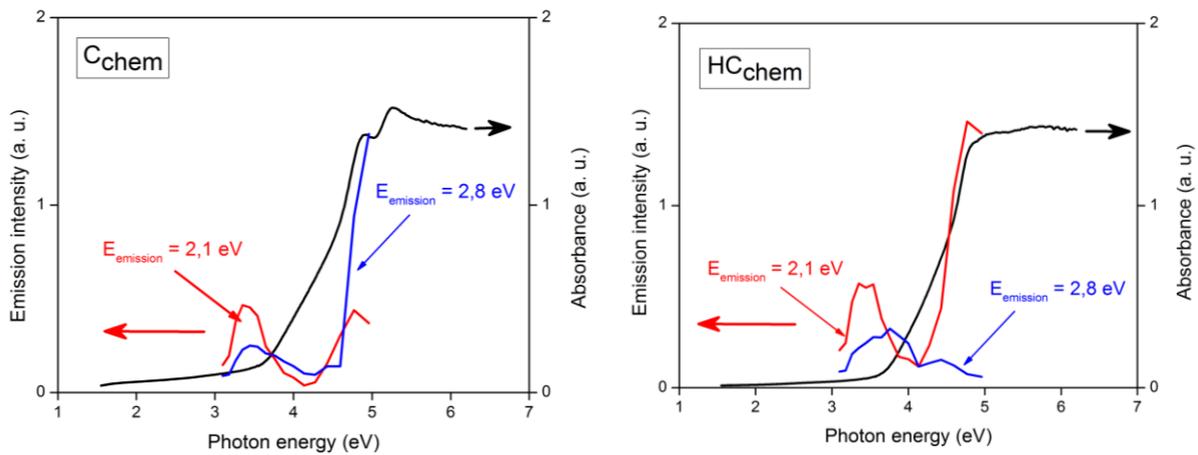


Figure V. 19 : Comparaison du spectre d'absorbance (noir, échelles de droite) et des spectres d'excitation (échelles de gauche) des émissions à 2,8 eV (en bleu) et 2,1 eV (en rouge) de la césurite et de l'hydrocésurite synthétisées par précipitation en phase aqueuse ( $C_{chem}$  et  $HC_{chem}$ ).

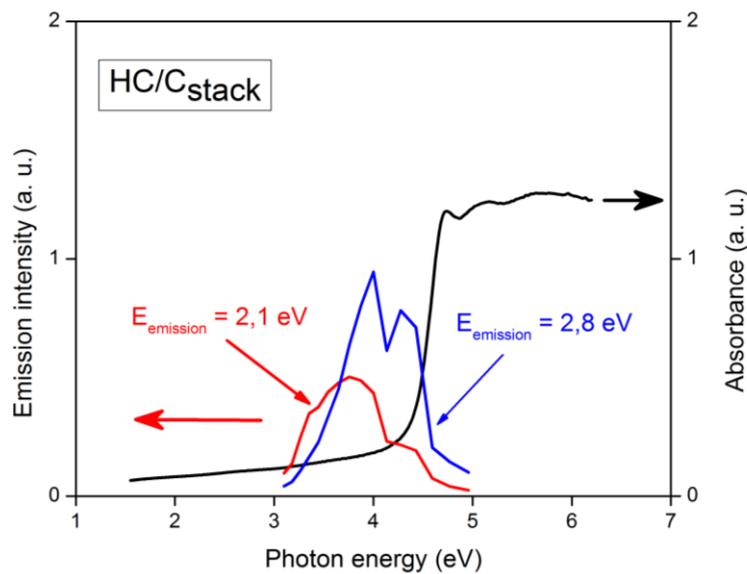


Figure V. 20 : Comparaison du spectre d'absorbance (noir, échelle de droite) et des spectres d'excitation (échelle de gauche) des émissions à 2,8 eV (en bleu) et 2,1 eV (en rouge) pour le blanc de plomb commercial  $HC90/C10_{stack}$

### **Cette comparaison permet de faire plusieurs constatations :**

1) La bande d'excitation entre 3 et 4 eV correspond seulement à une faible absorption sur le spectre d'absorbance, ce qui confirme son attribution à des défauts, présents en quantités suffisamment réduites pour ne contribuer que très faiblement à l'absorbance globale.

2) L'excitation vers 5 eV des émissions à 2,8 eV (cérusite) et 2,1 eV (hydrocérusite) est bien due à l'absorption de la matrice puisque cette excitation se superpose au seuil d'absorption des matériaux.

3) L'épaulement vers 4-4,5 eV sous le seuil d'absorption de la cérusite  $C_{\text{chem}}$  et de l'hydrocérusite  $HC_{\text{chem}}$  dans le spectre d'absorbance, dû à un important désordre (nombreux défauts), n'excite pas d'émission. Au contraire, le front d'absorption est bien plus franc sur l'échantillon commercial  $HC/C_{\text{stack}}$ , ce qui indique que ce dernier possède moins de défauts absorbant dans ce domaine. En revanche, l'excitation dans cette zone (4-4,5 eV) produit une intense émission vers 2,8 eV pour  $HC/C_{\text{stack}}$ . Une interprétation possible de ce phénomène serait que dans le cas de  $C_{\text{chem}}$  et  $HC_{\text{chem}}$ , la concentration élevée de défauts absorbant vers 4-4,5 eV est telle que l'émission est éteinte par effet de concentration (*concentration quenching*), tandis que cette émission est intense pour l'échantillon commercial, car l'absorption à 4-4,5 eV est faible (peu de défauts, donc pas d'extinction par concentration).

Avant de discuter de l'apport de la luminescence à l'analyse du pigment blanc de plomb en sciences du patrimoine, il nous est apparu nécessaire d'aborder plus en détail l'interprétation de ces spectres d'émission-excitation.

#### **V.D.2 Origine de la luminescence du blanc de plomb**

La luminescence de composés contenant des ions  $Pb^{2+}$  en impuretés ou comme constituants de la structure du matériau est étudiée depuis les années 1970 (Boulon, 1971 ; Blasse, 1983 ; Ranfagni, 1983 ; Blasse, 1988 ; Folkerts et Blasse, 1996 ; Kamenskikh, 2001). Ces études ont montré que l'ion  $Pb^{2+}$  est responsable d'une luminescence dans le proche UV, vers 3,5-4,4 eV suivant les matrices, détectable seulement à basse température (en dessous de 100 K) (Folkerts et Blasse, 1996 ; Kamenskikh, 2001). Dans de nombreuses matrices (mais pas toutes),  $Pb^{2+}$  est également responsable d'une émission à plus basse énergie, détectable à

plus haute température, s'étendant de 2,8 eV ( $\text{PbCO}_3$ ) à 3,4 eV ( $\text{SrCO}_3:\text{Pb}^{2+}$ ) (Folkerts et Blasse, 1996). À notre connaissance l'hydrocérusite n'a jamais été étudiée en fluorescence.

De telles propriétés optiques sont communes à tous les ions de configuration électronique  $6s^2$  ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ). L'émission dans l'UV est bien comprise, mais malgré de nombreuses études, l'origine de l'émission dans le visible de ces ions  $6s^2$  n'est pas clairement établie (Kamenskikh, 2001) et a été attribuée par exemple à un effet Jahn-Teller (Tabakova, 1980), à un transfert de charge ligand-métal (Folkert et Blasse, 1996) ou à un exciton piégé par une impureté (Srivastava, 1999).

Le seul fait clairement établi est que les émissions dans l'UV et le visible sont liées à  $\text{Pb}^{2+}$  et apparaissent aussi bien quand cet ion est sous forme d'impureté que lorsqu'il forme un constituant de la matrice, ce qui indique que ces émissions se ramènent à celles d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  isolés. Afin de proposer un modèle cohérent expliquant l'ensemble de nos observations, nous allons d'abord considérer les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  dans le vide, que nous placerons ensuite par rapport à ceux de la matrice carbonate.

La Figure V.21 montre le diagramme des niveaux d'énergie de  $\text{Pb}^{2+}$ , en considérant successivement les différentes interactions par ordre d'énergie décroissante. La transition entre la configuration  $6s^2$  fondamentale et la première configuration excitée  $6s6p$  de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  libre est totalement permise par la règle de Laporte  $\Delta l = \pm 1$ . La répulsion électron-électron fait éclater la configuration  $6s6p$  en termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$  (où S et L sont le spin total et le moment orbital total) rajoutant ainsi les règles de sélection  $\Delta S=0$  et  $\Delta L=0, \pm 1$ . La configuration  $6s6p$  ( $L=1, S=0, 1$ ) éclate ainsi en deux termes  $^1P$  et  $^3P$ , ce dernier étant d'énergie plus basse car il minimise la répulsion coulombienne. Le plomb étant un élément lourd, le couplage spin-orbite devient très important (effet relativiste proportionnel à  $Z^2$ ). Il introduit un nouveau moment cinétique  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ , qui peut prendre toutes les valeurs  $J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots |L - S|$ . Au 1<sup>er</sup> ordre, le couplage spin-orbite fait éclater les termes  $^{2S+1}L$  en multiplets  $^{2S+1}L_J$ . Il n'y a pas d'éclatement lorsque  $S=0$  (cas des termes  $^1S$  et  $^1P$ ) puisque dans ce cas  $J$  n'a qu'une seule valeur  $J=L$ . Pour l'état  $^3P$ , le moment  $J$  peut prendre les valeurs  $J = 2, 1, 0$ . Le terme  $^3P$  éclate donc en trois multiplets  $^3P_0, ^3P_1$  et  $^3P_2$ , par ordre d'énergie croissante. Aux règles de sélection précédentes il faut donc rajouter la règle  $\Delta J = 0, \pm 1$ , mais

une transition de  $J=0$  à  $J=0$  est interdite. En absorption, la seule transition possible est donc  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ , située assez loin dans l'UV.

Pb est un élément tellement lourd que le couplage spin-orbite agit également au 2<sup>ème</sup> ordre. Dans ce cas les multiplets possédant une même valeur de  $J$  se mélangent, ce qui est le cas de  $^3P_1$  et  $^1P_1$ . En raison du mélange d'états à spin  $S=0$  et 1, la transition  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ , normalement strictement interdite de spin, devient permise. Cette transition a lieu vers 5 eV pour  $Pb^{2+}$ . Il n'y a pas d'éclatement supplémentaire des niveaux si  $Pb^{2+}$  est introduit dans un site cubique (octaédrique par exemple). En revanche, le niveau  $^3P_1$  éclate si  $Pb^{2+}$  est placé dans un environnement de plus basse symétrie, ce qui est le cas de l'hydrocérusite (symétrie  $C_{3v}$ ), et de la cérusite à symétrie encore plus basse ( $D_{2h}$ ). Du point de vue expérimental, il est bien établi que la transition  $^1S_0 \leftrightarrow ^3P_1$  est responsable de l'absorption à 5 eV et de la luminescence basse température à 4 eV de la cérusite (Folkerts et Blasse, 1996 ; Kamenskikh, 2001).

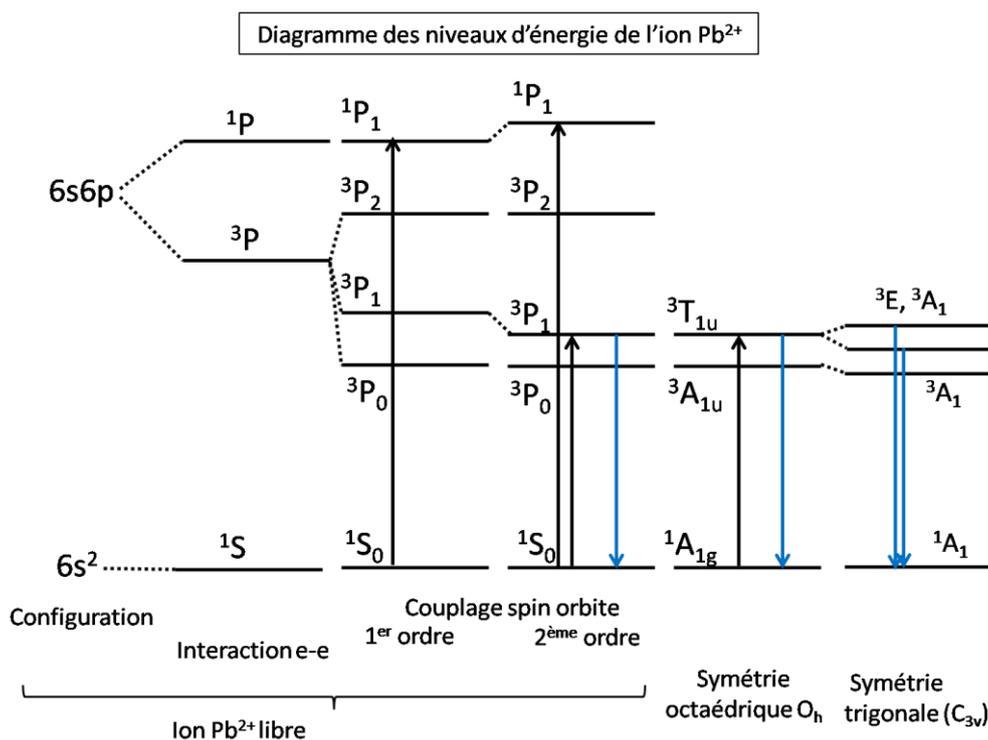


Figure V. 21 : Diagramme des niveaux d'énergie de  $Pb^{2+}$  dans un environnement de symétrie décroissante.

Cependant un abaissement de symétrie ne peut absolument pas expliquer l'importance du décalage de Stoke entre l'absorption à 5 eV et l'autre émission située dans le visible,

2,8 eV pour la cérusite et 2,1 eV pour l'hydrocérusite. Ceci exclut donc l'attribution de ces émissions à un effet Jahn-Teller dynamique comme cela a été invoqué pour  $Pb^{2+}$  dans certains composés cubiques (Tabakova, 1980), puisque les sites sont déjà distordus dans la cérusite et l'hydrocérusite. Par la suite on gardera pour  $Pb^{2+}$  la notation des  tats correspondant à un environnement sphérique, en considérant que l'abaissement de symétrie en dessous de la symétrie cubique ne produit qu'un élargissement des transitions déjà très large.

#### *V.D.2.a émissions dans le visible dues à l'excitation de la matrice*

Pour expliquer l'émission dans le visible (2,8 eV pour la cérusite) excitée par la transition  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  de  $Pb^{2+}$    5 eV, il faut replacer ces deux  tats parmi les  tats électroniques de la matrice carbonate. Malheureusement il ne semble pas que la structure de bande de  $PbCO_3$  ait déjà été calculée. On peut par contre s'appuyer sur des calculs de structures de bande d'autres carbonates tels que la calcite  $CaCO_3$  et la magn s te  $MgCO_3$  (Brik, 2011) ou encore la smithsonite  $ZnCO_3$  (Bouibes, 2013). Tous les calculs indiquent que le haut de la bande de valence (BV) est dominé par les orbitales 2p de l'oxygène et le bas de la bande de conduction (BC) par les orbitales 2p du carbone. L'écart entre la BV et la BC (bande interdite), déterminé par le seuil d'absorption optique, est de l'ordre de 6 eV (Kraienhemke, 1990). En conséquence, il suffit donc de considérer les orbitales moléculaires d'un ion carbonate  $CO_3^{2-}$  isolé, représentées au centre de la Fig. V.22, le gap HOMO-LUMO de cet ion déterminant le gap électronique de la matrice carbonate.

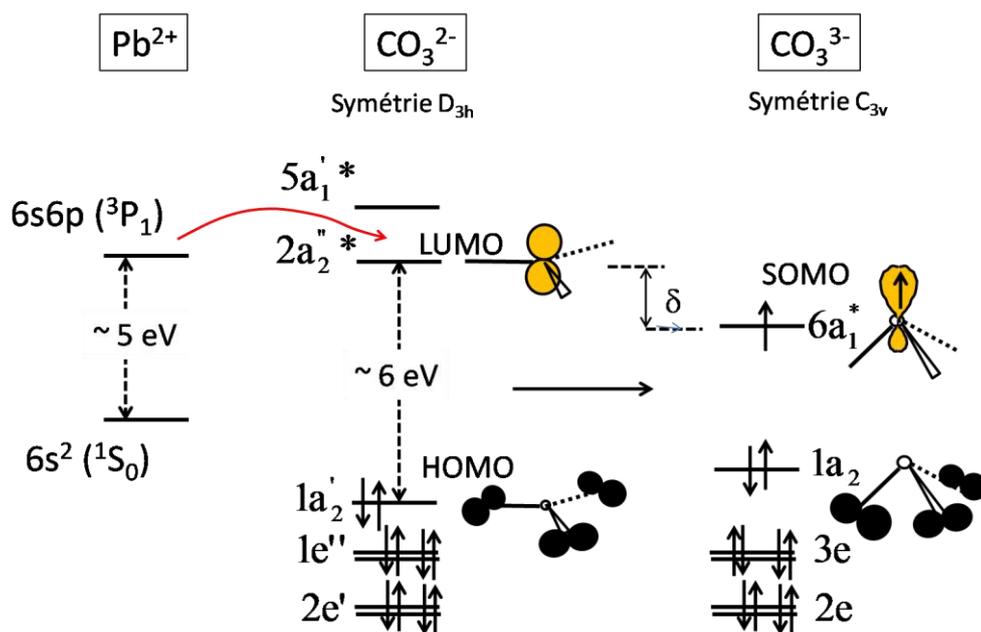
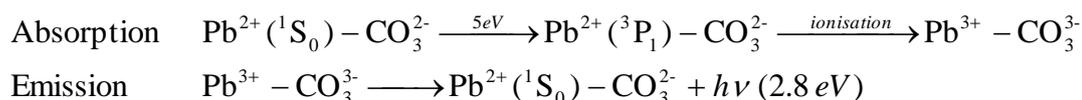


Figure V. 22 : Diagramme des niveaux d'énergie de  $Pb^{2+}$ , de l'ion  $CO_3^{2-}$  et de l'ion  $CO_3^{3-}$ , provenant du piégeage d'un électron dans la LUMO de  $CO_3^{2-}$ . LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital (Orbitale moléculaire basse vacante); HOMO : Highest occupied molecular (Orbitale moléculaire haute occupée); SOMO : Singly occupied molecular orbital (Orbitale moléculaire occupée par un seul électron).

L'ion carbonate est plan (symétrie  $D_{3h}$ ), et sa HOMO est une orbitale  $1a_2'$  non liante constituée d'orbitales 2p des oxygènes, situées dans le plan de la molécule et perpendiculairement à la liaison C-O. La LUMO, située ~6 eV plus haut en énergie, est l'orbitale  $2a_2''$  constituée uniquement de l'orbitale  $2p_z$  du carbone (orientée selon l'axe  $C_3$  de la molécule). Les compositions de la HOMO et la LUMO de l'ion  $CO_3^{2-}$  isolé correspondent donc bien aux compositions du haut de la BV et du bas de la BC déterminées dans les calculs de structure de bande d'autres matrices carbonates. Les propriétés optiques de l'ion  $Pb^{2+}$  vont dépendre de l'emplacement des niveaux  $^1S_0$  et  $^3P_1$  par rapport à HOMO et la LUMO de l'ion  $CO_3^{2-}$ . Si l'état  $^3P_1$  de  $Pb^{2+}$  est situé nettement sous la LUMO, alors seule la transition  $^1S_0 \leftrightarrow ^3P_1$  dans l'UV est observée en absorption et en émission. C'est le cas des impuretés  $Pb^{2+}$  dans  $CaCO_3$  (Folkerts et Blasse, 1996). Par contre si l'état  $^3P_1$  de  $Pb^{2+}$  est situé à la même énergie que (ou à une énergie supérieure à) la LUMO de  $CO_3^{2-}$ , c'est-à-dire le bas de la BC, l'ion  $Pb^{2+}$  excité peut s'autoioniser, libérant alors un électron dans la BC, c'est-à-dire conduire à un ion  $Pb^{3+}$  et un ion  $CO_3^{3-}$ , ce qu'on peut résumer par la réaction  $Pb^{2+}(^3P_1) \rightarrow Pb^{3+} + CO_3^{3-}$ . En fait un tel électron n'est pas un électron libre dans la BC, car pour se stabiliser, l'ion  $CO_3^{3-}$  se distord en forme de parapluie (symétrie  $C_{3v}$ ). L'électron se trouve alors localement piégé dans

l'orbitale  $6a_1^*$  de  $\text{CO}_3^{3-}$ , qui est une orbitale hybridée  $2p_z-2s$  du carbone, située à une énergie  $\delta$  sous le bas de la HOMO de  $\text{CO}_3^{2-}$ , donc de la BC. Décrit en ces termes, cet électron autopiégé est un polaron dans le langage de la physique du solide. Si cet électron est localisé à proximité de l'ion  $\text{Pb}^{3+}$ , le complexe  $\text{Pb}^{3+}-\text{CO}_3^{3-}$  est donc un exciton autopiégé dans le langage de la physique du solide, et un état de transfert de charge dans le langage du spectroscopiste. L'émission à 2,8 eV excitée à 5 eV dans la cérusite peut donc s'interpréter comme le résultat de la séquence suivante, ramenée à une paire  $\text{Pb}^{2+}-\text{CO}_3^{2-}$  :



L'émission à 2,8 eV de la cérusite peut donc s'interpréter aussi bien comme un transfert de charge ligand-métal que comme la recombinaison d'un exciton autopiégé, réconciliant ainsi des attributions diverses que l'on trouve dans la littérature. Pour préciser les choses, et comprendre l'origine possible de la différence d'émission entre la cérusite et l'hydrocérusite, on a représenté sur la Fig. V.23 les niveaux d'énergie du plomb et du transfert de charge en diagramme en coordonnées de configuration, placés par rapport à la paire HOMO-LUMO de l'ion carbonate. La partie gauche de la figure montre le cas de la cérusite. L'état excité de  $\text{Pb}^{2+}$  est représenté par un double potentiel, celui de gauche étant l'état  ${}^3\text{P}_1$  de  $\text{Pb}^{2+}$  et celui de droite représente l'état de transfert de charge  $\text{Pb}^{3+}-\text{CO}_3^{3-}$ . Ces deux états sont séparés par une barrière de potentiel. À basse température (énergie thermique  $kT$  inférieure à la barrière de potentiel), seule l'émission  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  à 4 eV de  $\text{Pb}^{2+}$  est observable. Notons que dans le cadre de notre étude, cette émission n'est pas détectable dans la fenêtre d'énergie d'émission utilisée. À température ambiante,  $kT$  permet de franchir cette barrière d'énergie pour former l'état de transfert de charge, responsable de l'émission à 2,8 eV de la cérusite.

Ce mécanisme pour l'émission à 2,8 eV de la cérusite peut alors s'appliquer à l'émission à 2,1 eV de l'hydrocérusite, en faisant seulement l'hypothèse que l'état fondamental  ${}^1\text{S}_0$  de  $\text{Pb}^{2+}$  est situé à une énergie 0,7 eV plus élevée (par rapport à la HOMO de  $\text{CO}_3^{2-}$ ) que dans le cas de la cérusite (partie droite de la Fig. V.23). Ce déplacement ne change rien pour l'absorption et l'émission dans l'UV (5 eV et 4 eV) car les niveaux de  $\text{Pb}^{2+}$  sont juste translatés par rapport à ceux de la matrice carbonate. Par contre l'état de transfert de charge reste localisé sous la HOMO de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Pour l'hydrocérusite, on prévoit donc une

émission visible décalée d'environ 0,7 eV, c'est-à-dire à 2,1 eV, sans changer l'énergie d'excitation à 5 eV.

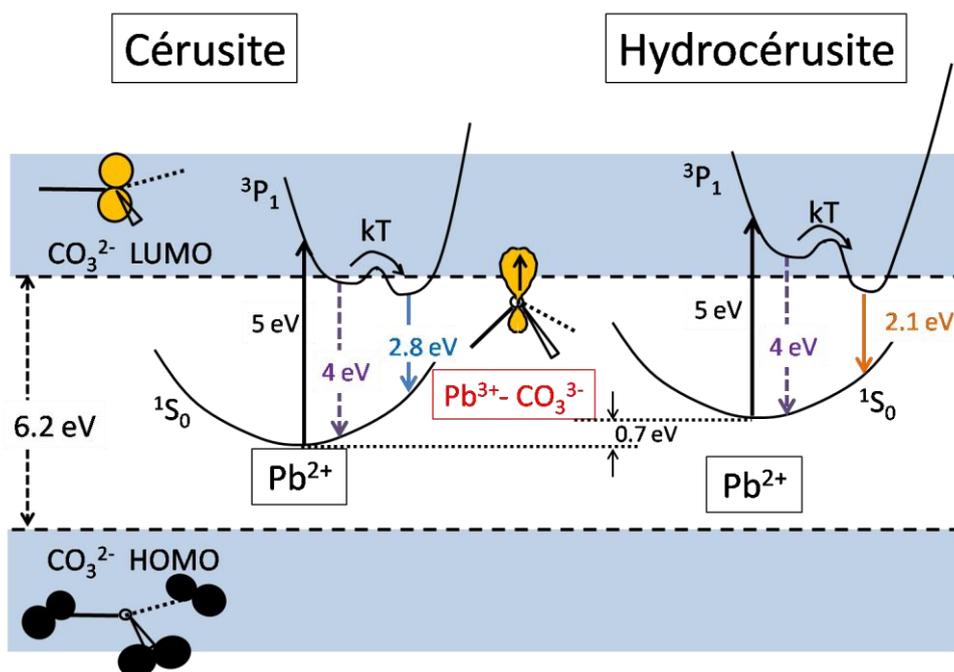


Figure V. 23 : Diagramme en coordonnées de configuration proposé pour les niveaux d'énergie de  $Pb^{2+}$  et du transfert de charge, positionnés par rapport à la HOMO et la LUMO de l'ion  $CO_3^{2-}$  dans le cas de la cérusite et de l'hydrocérusite.

#### V.D.2.b Émissions dues à l'excitation des défauts

Les émissions entre 2 et 3 eV, dues aux défauts, peuvent s'expliquer par le même transfert de charge  $Pb^{3+}-CO_3^{3-} \rightarrow Pb^{2+}-CO_2^{2-}$  que dans le cas précédent, mais avec une excitation différente. En effet la présence de défauts atomiques ou moléculaires peut perturber aussi bien les niveaux d'énergie du plomb que ceux des groupements carbonates voisins. Ces défauts ne sont pas identifiés, mais on peut suspecter la présence de lacunes de Pb (notées  $V_{Pb}''$  en notation de Kroger-Vink KV, et possédant une charge 2-), ou de lacunes d'oxygène neutres (notées  $V_O^x$  en notation KV), formant des ions  $CO_2^{2-}$ . On peut exclure la présence de lacunes d'oxygène chargées + (notée  $V_O^\bullet$ ) correspondant à un ion  $CO_2^-$  car celui-ci serait détectable par RPE, ce qui n'est pas le cas dans nos matériaux. Mais de nombreux autres types de défauts sont également possibles, tels que des ions en position interstitielle, des impuretés comme  $Ca^{2+}$  ou  $Mn^{2+}$  en site  $Pb^{2+}$ , etc. La liste de candidats potentiels est longue. La présence de ces défauts a deux conséquences : a) ils modifient les niveaux d'énergie des

ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  adjacents au défaut, b) ils ont leurs propres états électroniques. Ainsi les défauts vont être responsables d'absorption optiques à une énergie inférieure au seuil d'absorption à 5 eV, et vont donner une émission  $\text{Pb}^{3+}\text{-CO}_3^{3-} \rightarrow \text{Pb}^{2+}\text{-CO}_2^{2-}$  perturbée, plus variable en énergie en fonction de la nature du défaut adjacent.

Bien que non identifiés, ces défauts peuvent être localisés à l'intérieur des cristallites ou à (ou proche de) leur surface. Une indication sur leur localisation peut être obtenue en étudiant l'effet de la taille et de la morphologie des cristallites sur l'émission due aux défauts. Nous avons vu dans le chapitre II comment peut varier la taille de cristallites de cérusite et d'hydrocérusite, et dans le chapitre IV à quel point ces tailles pouvaient varier au sein des œuvres peintes. À partir de ce constat, nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur les propriétés optiques des blancs de plomb.

Les Figures. V.24 et V.25 montrent l'effet de la maturation (croissance de la taille des cristallites) sur la cérusite et l'hydrocérusite synthétisées par voie aqueuse  $\text{C}_{\text{chem}}$  et  $\text{HC}_{\text{chem}}$ . Dans les deux cas il apparaît que la luminescence induite par les défauts est plus intense pour les gros cristallites que pour les petits. C'est particulièrement clair pour l'hydrocérusite. Cette observation tendrait à montrer que les défauts optiquement actifs sont bien localisés dans le corps des cristallites et non pas en surface, car leur nombre augmente quand le rapport surface/volume diminue. Il semble bien que la nature des défauts reste la même dans l'hydrocérusite, seule leur quantité augmentant avec la taille des particules (Fig. V.25). Dans le cas de la cérusite (Fig. V.24), l'effet de taille des cristallites sur la quantité de défauts est moins prononcé, mais il semble induire un changement dans la structure même des défauts, ou leur environnement proche. En effet, la luminescence des défauts est excitée vers 3,4 eV avant maturation (petites tailles) et vers 3,7 eV après maturation (plus grandes tailles).

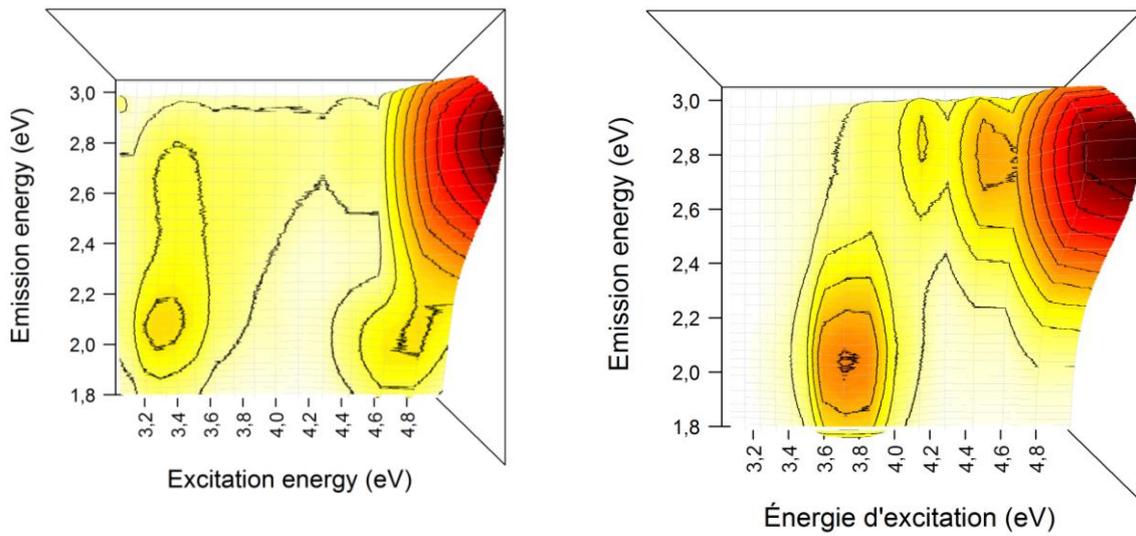


Figure V. 24 : Effet de la taille des cristallites sur les spectres de fluorescence-excitation de la cérusite  $C_{chem}$  synthétisée par voie chimique. Les spectres sont normalisés par rapport à l'émission à 2,8 eV de la matrice. A gauche : avant maturation  $C_{chem}$ ; à droite : après maturation 90 jours  $C_{chem}(Mat90)$ .

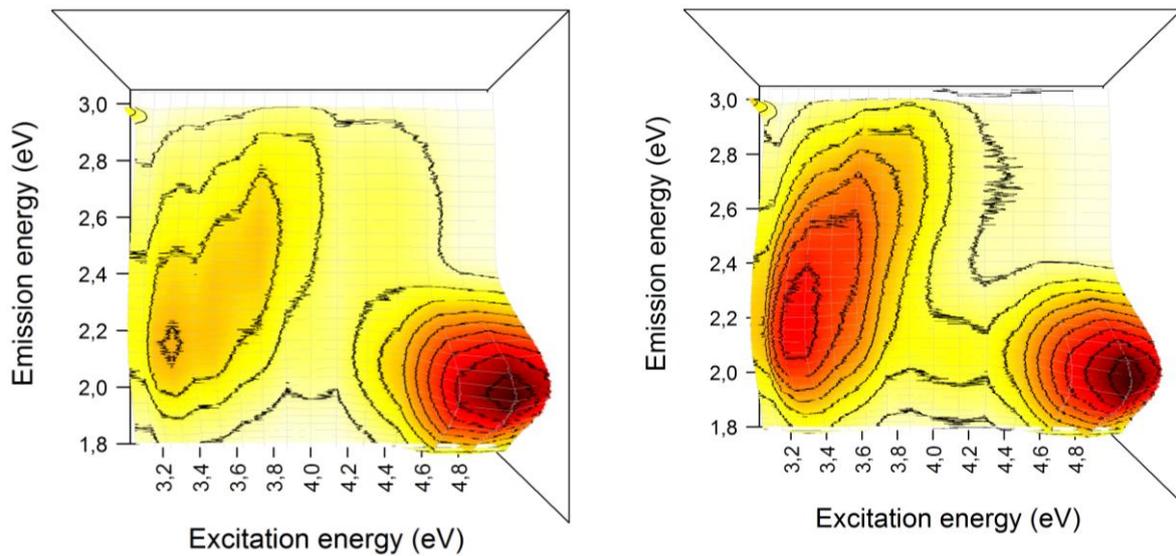


Figure V. 25 : Effet de la taille des cristallites sur les spectres de fluorescence-excitation de l'hydrocérusite  $HC_{chem}$  synthétisée par voie chimique. Les spectres sont normalisés par rapport à l'émission à 2,8 eV de la matrice. A gauche : avant maturation  $HC_{chem}$ ; à droite : après maturation 90 jours  $HC_{chem}(Mat90)$ .

### **Conclusion partielle :**

Nous proposons que toutes les émissions dans la gamme 2-3 eV peuvent s'interpréter comme un transfert de charge  $\text{Pb}^{3+}\text{-CO}_3^{3-} \rightarrow \text{Pb}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ .

Lorsque la matrice est excitée (transition  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  de  $\text{Pb}^{2+}$ ) cette émission apparaît à 2,8 eV dans la cérusite et à 2,1 eV dans l'hydrocérusite.

Cette émission est perturbée par la présence de défauts atomiques voisins, et se situe dans la gamme 2-2,8 eV environ, avec une excitation dans la gamme 3-4,5 eV.

Ces défauts atomiques sont localisés à l'intérieur des cristallites plutôt qu'en surface

## **V.E Apport de la fluorescence à la connaissance du blanc de plomb**

Du point de vue analytique, nous avons vu que les deux phases constitutives du blanc de plomb ne présentent pas la même réponse optique pour une énergie d'excitation de 5 eV: la cérusite émet vers 2,7-2,8 eV (443-459 nm) tandis que l'hydrocérusite émet vers 2,1 eV (590 nm). À partir de ce constat, il est utile de vérifier si l'intensité de cette émission de fluorescence pouvait être utilisée comme critère de discrimination des deux phases (partie V.E.1), voire de quantification de l'une par rapport à l'autre, par exemple sur une œuvre peinte. Du fait des temps d'acquisition très faibles (ici moins de 25 sec par spectre d'émission enregistré), la mise en place d'une telle méthode d'identification présenterait de nombreux avantages.

Du point de vue de l'histoire de l'art, si on imagine un artiste du passé cherchant à se procurer des pigments sur un marché aux couleurs, on doit se rappeler qu'un œil exercé est capable de distinguer des nuances ténues de teinte, de clarté ou de saturation. Ainsi, une faible émission induite par l'illumination du pigment au soleil n'échappera pas au peintre alors qu'il compare différents pots de blanc de plomb. La Fig. V.26 montre la courbe de sensibilité de l'œil humain et l'extrémité haute énergie du spectre d'irradiance du soleil, positionnés par rapport au spectre d'excitation-émission d'un blanc de plomb « historique » (échantillon HC<sub>65</sub>/C<sub>35</sub><sub>hist</sub>). On constate d'une part que le maximum de sensibilité de l'œil correspond à des

émissions à environ 2,3 eV (longueurs d'onde autour de 550 nm (vert)), donc tout affaiblissement ou petit déplacement en énergie de l'émission pourrait être perceptible par un œil averti. D'autre part l'excitation optique des défauts se situe bien dans la partie haute énergie de la lumière solaire atteignant la surface de la Terre. Nous allons donc examiner dans la partie V.E.2 le rôle des traitements post-synthèse dans la modification de la fluorescence induite par les défauts, afin de voir dans quelle mesure la présence (ou l'absence) d'une légère fluorescence pouvait constituer un critère de choix de matériau.

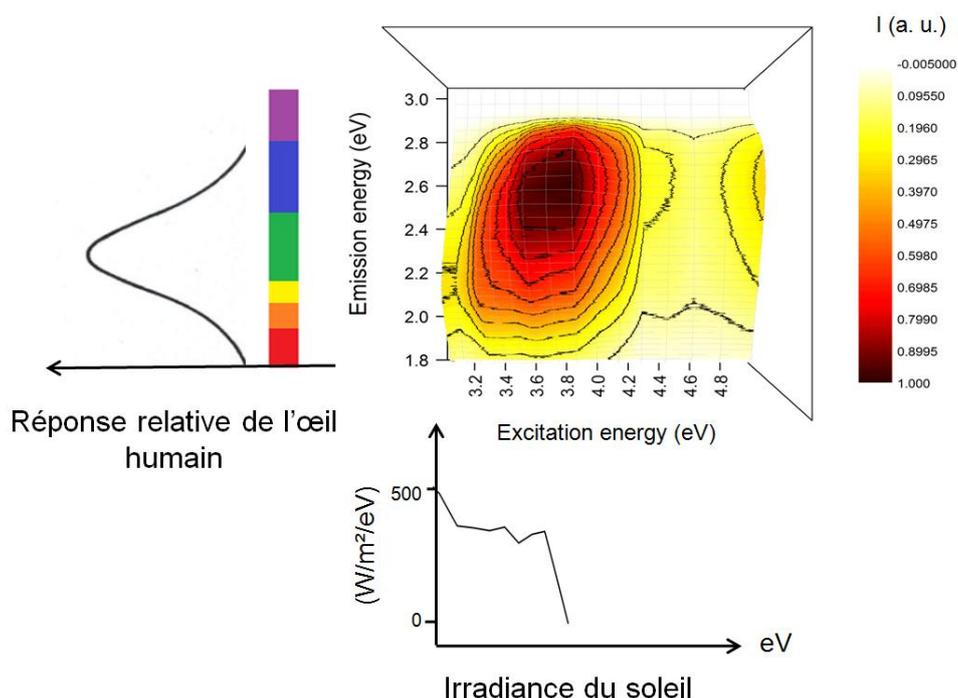


Figure V. 26 : Spectres d'émission-excitation du blanc de plomb historique HC65/C35<sub>hist</sub>, auxquels sont juxtaposés la réponse relative de l'œil humain (en face de l'ordonnée) et l'extrémité haute énergie de l'intensité lumineuse solaire reçue à la surface de la Terre (en face de l'abscisse).

#### V.E.1 Différentiation des phases cérusite et hydrocérusite par la luminescence excitée à 5 eV

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés pour le blanc de plomb « commercial » issu du procédé d'empilement (échantillon HC<sub>90</sub>/C<sub>10</sub><sub>stack</sub>). Nous avons vu que ce pigment correspond à un mélange **HC:C** = 90:10. Comme on l'a décrit plus haut, certains procédés post-synthèse ont pour résultat l'augmentation de la concentration en une phase au détriment de l'autre: un traitement acide (lavage ou broyage dans le vinaigre) entraîne une

augmentation de la teneur en cérusite, tandis qu'un traitement aqueux (chauffage dans l'eau) entraîne au contraire une augmentation de la teneur en hydrocérusite. On peut voir sur la Fig. V.27 que le pigment étudié, bien qu'il ne contienne qu'une faible quantité de cérusite, présente l'émission caractéristique de cette phase à  $\sim 2,8$  eV ( $\sim 450$  nm). Si un traitement acide (formation de cérusite) est appliqué au pigment, on observe une augmentation de l'intensité de l'émission. En revanche, si un traitement aqueux est appliqué (formation d'hydrocérusite), on observe une diminution de cette intensité. De cette manière, nous sommes en mesure de considérer l'aspect de l'émission de fluorescence excitée à 5 eV comme un marqueur de la quantité de cérusite présente dans un pigment blanc de plomb comportant les deux phases minérales en mélange.

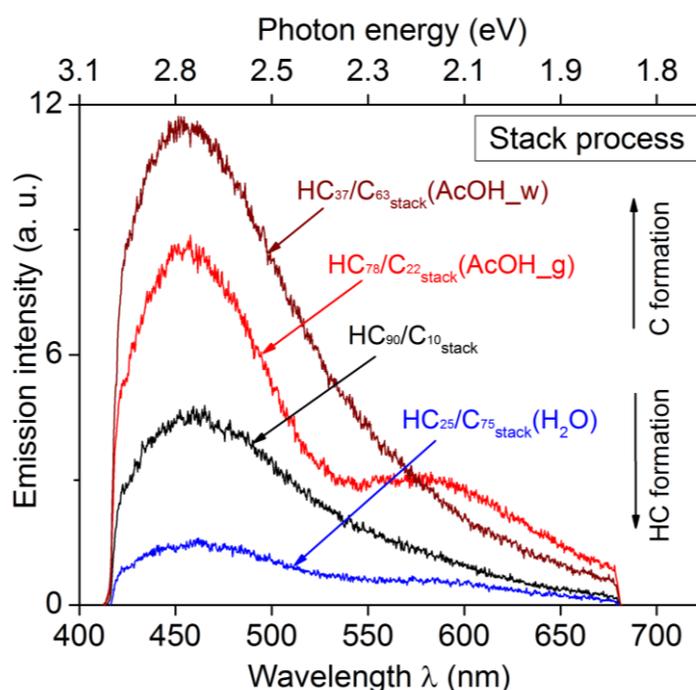


Figure V. 27 : Spectre de fluorescence (excitation à 5 eV) de mélanges hydrocérusite/cérusite de compositions variables, montrant l'effet du traitement à l'acide acétique (formation de cérusite) et du chauffage à l'eau (formation d'hydrocérusite). L'échantillon traité est le blanc de plomb « commercial » reproduisant le procédé de corrosion en empilement, HC/C<sub>stack</sub>.

Notons enfin que le critère fonctionne également dans le cas des deux échantillons « historiques » : lorsqu'il est excité à 5 eV, l'échantillon HC<sub>30</sub>/C<sub>70</sub><sub>hist</sub> contenant plus de cérusite que d'hydrocérusite, présente une émission de fluorescence beaucoup plus importante que l'échantillon HC<sub>65</sub>/C<sub>35</sub><sub>hist</sub> au contraire plus riche en hydrocérusite (Fig. V.28). Malheureusement l'émission à 2,1 eV caractéristique de l'hydrocérusite étant beaucoup moins

intense que celle de la cérusite, et donc très peu visible sur les mélanges, ne peut être utilisée pour quantifier le rapport **HC:C**.

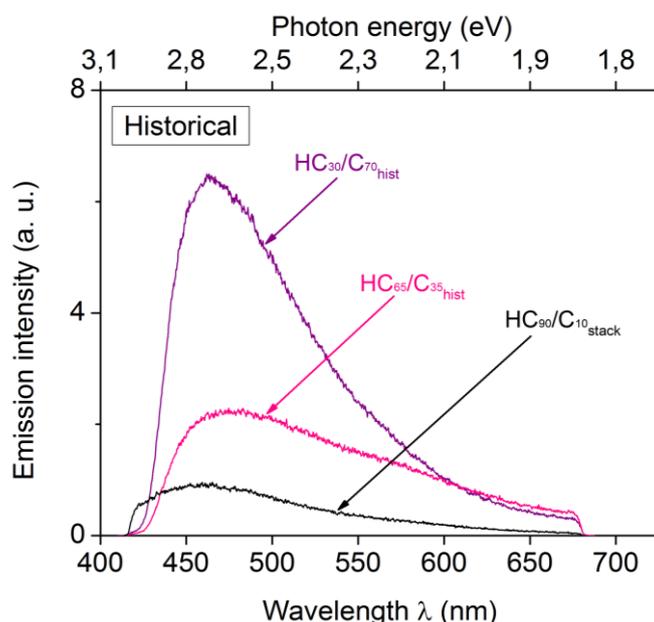


Figure V. 28 : Spectres de fluorescence (excitation à 5 eV) des deux blancs de plomb « historiques »  $HC/C_{hist}$ , comparés à celui de l'échantillon « commercial »  $HC/C_{stack}$ .

## V.E.2 Influence des procédés post-synthèse sur la luminescence induite par les défauts

### V.E.2.a *Exposition aux UV*

« Si vous le mettez deux ou trois fois au soleil couvert d'eau, il deviendra beaucoup plus blanc, comme on blanchit le linge... », Manuscrit De Mayerne, 1620.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de notre étude, un des procédés les plus fréquemment recommandés après la synthèse consiste à exposer longuement le pigment brut recueilli au soleil, cela afin de « le rendre plus blanc ». Dans l'objectif d'une meilleure compréhension de ce procédé, nous avons soumis des échantillons de cérusite et d'hydrocérusite à une exposition prolongée à un rayonnement UV ( $t = 7$  j) simulant la lumière solaire.

Les deux phases étudiées  $C_{chem}$  et  $HC_{chem}$  ont été placées dans une enceinte XENOTEST 150S, équipée d'un brûleur au Xenon (1300 W). Un ensemble de verres filtrants a été interposé entre le rayonnement obtenu via ce brûleur et les échantillons. Ces verres

permettent de réduire les fractions IR et UV de courtes longueurs d'ondes et d'adapter le rayonnement avec une bonne approximation au rayonnement solaire. Afin d'obtenir une simulation de type « lumière solaire à l'air libre », 6 filtres IR ont été combinés à une fenêtre UV de façon à fournir au rayonnement filtré la proportion d'UV présente dans la nature. Dans ces conditions d'analyse, à la surface des échantillons, l'énergie irradiée est de 1154 W/m<sup>2</sup>. Les échantillons sont mis en rotation autour de la source de lumière, avec une vitesse d'environ 5 tours/min. La température dans la chambre d'exposition est d'environ 35°C.

Les Figs. V.29 et V.30 montrent les spectres de fluorescence-excitation avant et après illumination pendant 7 jours aux UV dans le cas des échantillons C<sub>chem</sub> et HC<sub>chem</sub> synthétisés en voie aqueuse. Prenons le cas de la cériusite C<sub>chem</sub> (Fig. V.29). Les spectres sont normalisés par rapport à l'émission à 2,8 eV (excitation à 5 eV) de la matrice, qui ne peut pas être excitée (et donc modifiée) par les UV solaires. Avant illumination, la cériusite montre une fluorescence excitée vers 3,4-3,5 eV, qui apparaît bien dans la zone de sensibilité maximum de l'œil. Après illumination prolongée aux UV, cette fluorescence a disparu et seule subsiste une très légère émission vers 2,1 eV, donc dans une zone de plus faible sensibilité de l'œil. Ainsi, si un œil exercé peut percevoir une légère fluorescence verdâtre de la cériusite, celle-ci doit disparaître après exposition prolongée au soleil.

Nous proposons l'hypothèse qualitative suivante pour expliquer ce phénomène de blanchiment de l'émission par les UV solaires. L'illumination permanente produit une excitation en continu des défauts dans la zone 3,3-3,8 eV. La désexcitation de ces défauts étant partiellement radiative et partiellement non radiative (probabilité d'émission radiative <1 pour chaque défaut excité), l'énergie libérée par la composante non-radiative de la désexcitation induit des vibrations (libération de phonons) pouvant induire une mobilité des défauts de site en site et leur migration vers la surface des grains, ou ils s'annihilent. Pour aller plus loin dans cette hypothèse, il faudrait évidemment identifier ces défauts, ce qui nécessiterait des études plus poussées.

Dans le cas de l'hydrocériusite (Fig. V.30), l'illumination prolongée aux UV provoque également un blanchiment de la luminescence liée aux défauts dans la gamme 2,4-2,8 eV, comme pour la cériusite. Cependant il apparaît une intense émission centrée vers 2 eV et excitée vers 3,2 eV. Il semble dans ce cas que la luminescence liée aux défauts, largement

dispersée entre 1,8 et 3 eV avant illumination, se concentre sur la gamme 1,8-2,2 eV après illumination. Par le même mécanisme que pour la césurite, on peut proposer que la migration et le réarrangement de défauts sous l'effet de désexcitations non radiatives aboutirait cette fois-ci non pas à l'annihilation des défauts, mais à leur homogénéisation (et celle de leur environnement) aboutissant à une émission et une excitation plus étroites (moins dispersées). Mais dans ce cas l'effet de l'illumination UV est non plus un blanchiment, mais l'apparition d'une fluorescence rouge-orange, située cette fois-ci dans une zone de plus faible sensibilité de l'œil.

Pour étudier plus en détail l'effet de l'exposition prolongée du blanc de plomb au soleil, il serait nécessaire de répéter cette étude sur des échantillons synthétisés par corrosion lente du plomb, ou l'émission due aux défauts est plus intense. Ces effets ayant été observés en fin de thèse, nous n'avons pas été en mesure d'effectuer des études plus approfondies.

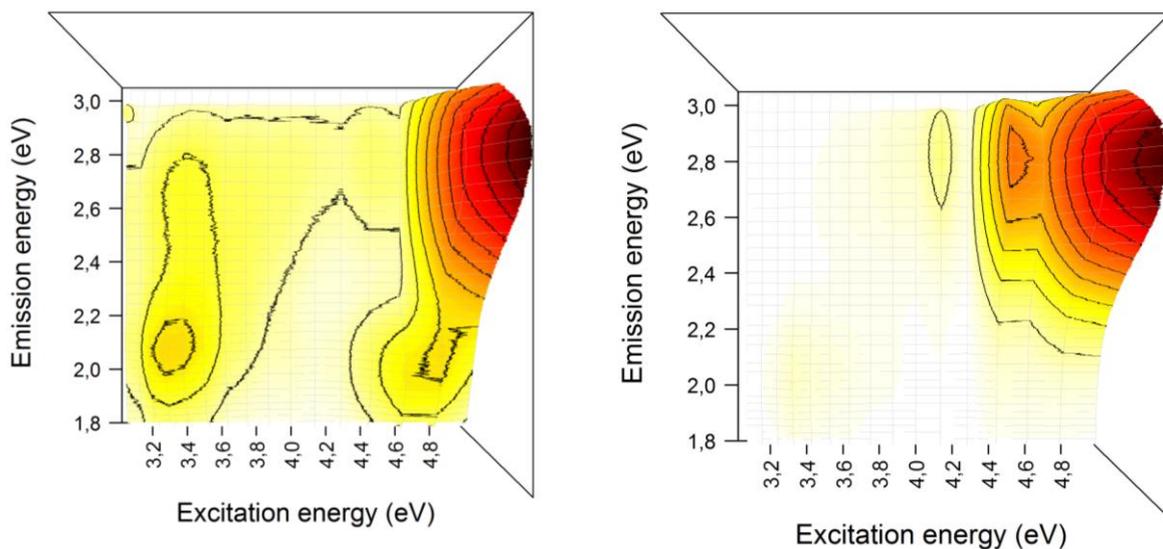


Figure V. 29 : Effet de l'irradiation prolongée aux UV (simulateur solaire) sur les spectres de fluorescence-excitation de la césurite  $C_{chem}$  synthétisée par voie chimique. Les spectres sont normalisés par rapport à l'émission à 2,8 eV de la matrice. A gauche : avant irradiation UV  $C_{chem}$  ; à droite : après irradiation UV pendant  $t = 7 \text{ j } C_{chem}(UV)$ .

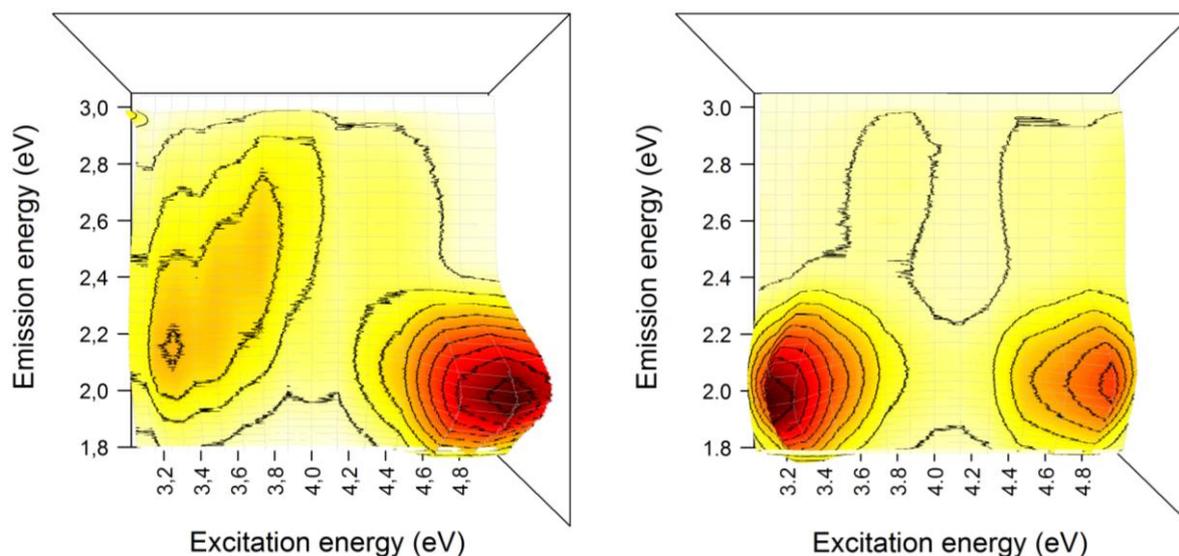


Figure V. 30 : Effet de l'irradiation prolongée aux UV (simulateur solaire) sur les spectres de fluorescence-excitation de l'hydrocérusite  $HC_{chem}$  synthétisée par voie chimique. À gauche : avant irradiation UV  $HC_{chem}$  ; à droite : après irradiation UV pendant  $t = 7 \text{ j } HC_{chem}(UV)$ .

#### V.E.2.b Traitement acide ou aqueux

Comme décrit dans le chapitre III, nous avons reconstitué un ensemble de procédés post-synthèse en milieux acide ou aqueux, décrit dans les sources historiques, à partir d'échantillons bien caractérisés de blanc de plomb (phases cristallines cérusite et hydrocérusite considérées séparément, ou pigment issu d'un procédé d'empilement). À partir de ces échantillons, la même procédure d'étude de photoluminescence a été menée.

##### (i) Influence du traitement acide

« Pour rendre le blanc de plomb extraordinairement plus blanc. Prend du blanc de plomb en écaille et **broie le bien sur le marbre avec du vinaigre** [...] », Fortunato of Rovigo, c. 1700

Les Figs. V.31 et V.32 montrent l'effet d'un traitement acide aux phases pures cérusite  $C_{chem}$  et hydrocérusite  $HC_{chem}$  synthétisées par voie chimique. On constate dans les deux cas une augmentation notable de l'intensité du massif d'émissions liées aux défauts. La cérusite se caractérise par deux émissions semblables excitées vers 3,6 eV et 3,9 eV, alors que

l'hydrocérusite donne une seule émission large excitée vers 3,4 eV. Cette observation semble à priori contradictoire, car le traitement acide induit une augmentation de la luminescence induite par l'excitation solaire. Cependant ces émissions sont très larges et couvrent à peu près la totalité de la zone de sensibilité de l'œil. La perception de l'œil pourrait alors être celle d'une légère fluorescence blanche, augmentant ainsi la brillance du blanc de plomb.

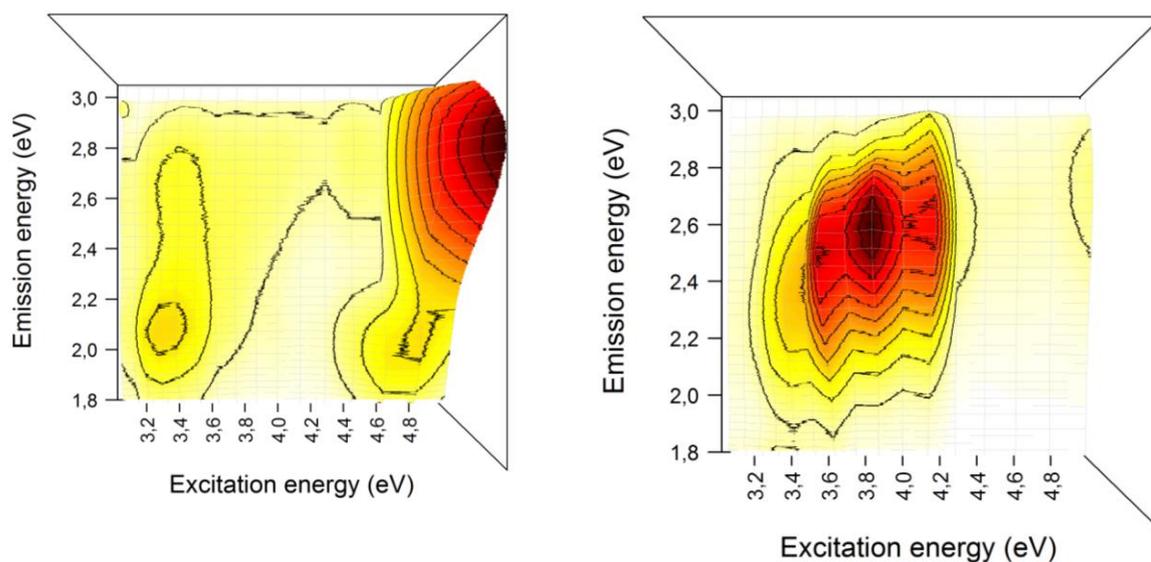


Figure V. 31 : Effet du lavage en milieu acide (Acide acétique 5% pendant  $t = 5$  min) sur les spectres de fluorescence-excitation de la cérusite  $C_{chem}$  synthétisée par voie chimique. À gauche : avant lavage acide  $C_{chem}$  ; à droite : après lavage acide  $C_{chem}(AcOH)$ .

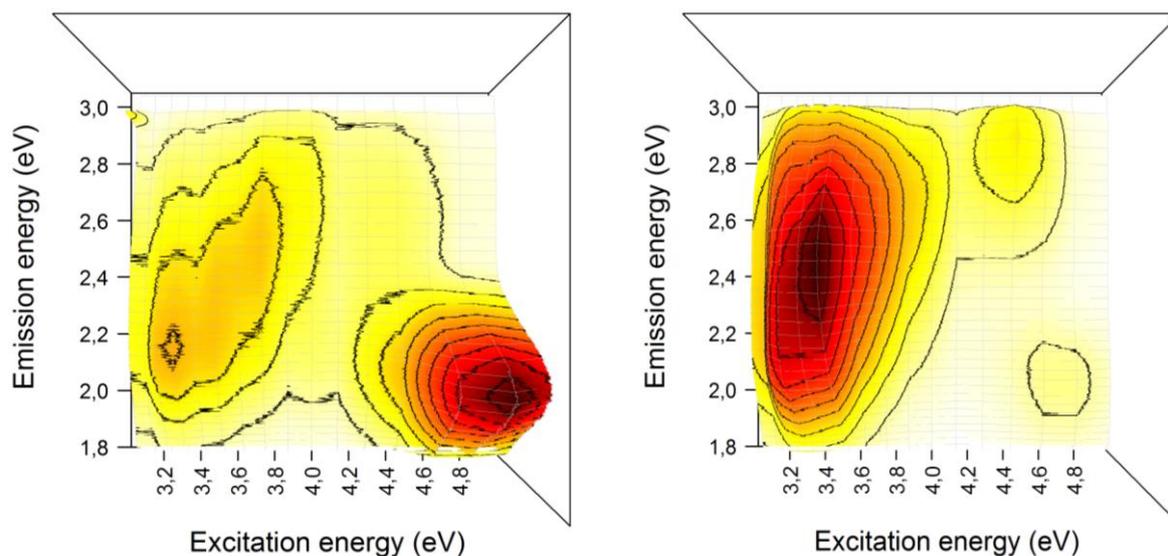


Figure V. 32 : Effet du lavage en milieu acide (Acide acétique 5% pendant  $t = 5$  min) sur les spectres de fluorescence-excitation de l'hydrocérusite  $HC_{chem}$  synthétisée par voie chimique. À gauche : avant lavage acide  $HC_{chem}$  ; à droite : après lavage acide  $HC_{chem}(AcOH)$ .

(ii) Influence du traitement aqueux

« Puis broie le, mets le dans un pignatto [recipient] et pour chaque livre de cette farine [= blanc de plomb], ajoute deux onces d'eau, et mets le tout sur le feu tout en remuant bien [...] », Birelli, c. 1601.

Un effet analogue est observé lorsque les phases pures sont chauffées à l'eau. La Fig. V.33 montre le cas de l'hydrocérusite  $HC_{chem}$ . L'émission couvrant toute la gamme de sensibilité de l'œil, le pigment peut apparaître plus blanc en raison de la fluorescence. Par contre le chauffage à l'eau ne produit que peu d'effet sur le blanc de plomb « commercial » reproduisant le procédé par empilement ( $HC_{90}/C_{10stack}$ ), à part une baisse de l'émission excitée vers 4,4 eV (Fig. V.34). Cependant cette excitation n'étant pas possible avec de la lumière solaire, le traitement à l'eau ne change donc pas la fluorescence naturelle. Cette absence apparente d'effet du traitement à l'eau sur le blanc de plomb « commercial » pourrait s'expliquer par le fait que celui-ci a déjà été traité à l'eau dans son procédé de synthèse (lavage intensif à l'eau). Pour examiner plus en détail l'effet des traitements post-synthèse du blanc de plomb sur sa fluorescence induite par l'excitation des défauts, la Fig. V.35 représente les spectres de fluorescence excités à 3,44 eV du blanc de plomb « commercial » ayant subi différents traitements. On constate que si l'application d'un traitement aqueux a peu

d'influence sur la forme de la courbe d'émission, les traitements acides entraînent un décalage de l'émission vers les hautes énergies.

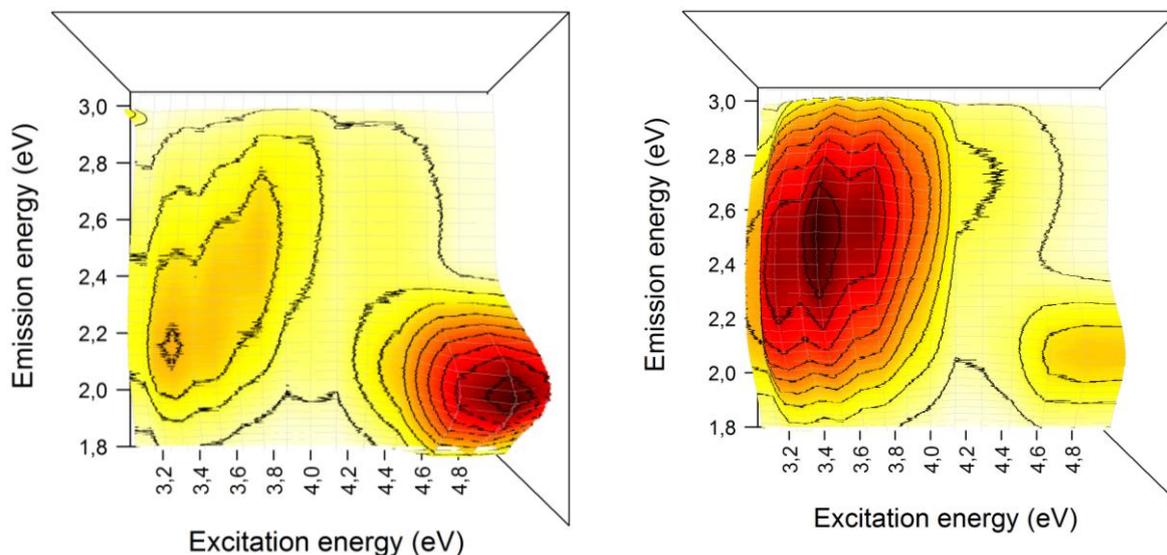


Figure V. 33 : Effet du traitement en milieu aqueux ( $T = 80^{\circ}\text{C}$  pendant  $t = 3\text{ h}$ ) sur les spectres de fluorescence-excitation de l'hydrocérusite  $\text{HC}_{chem}$  synthétisée par voie chimique. À gauche : avant traitement aqueux  $\text{HC}_{chem}$  ; à droite : après traitement aqueux  $\text{HC}_{chem}(\text{H}_2\text{O})$ .

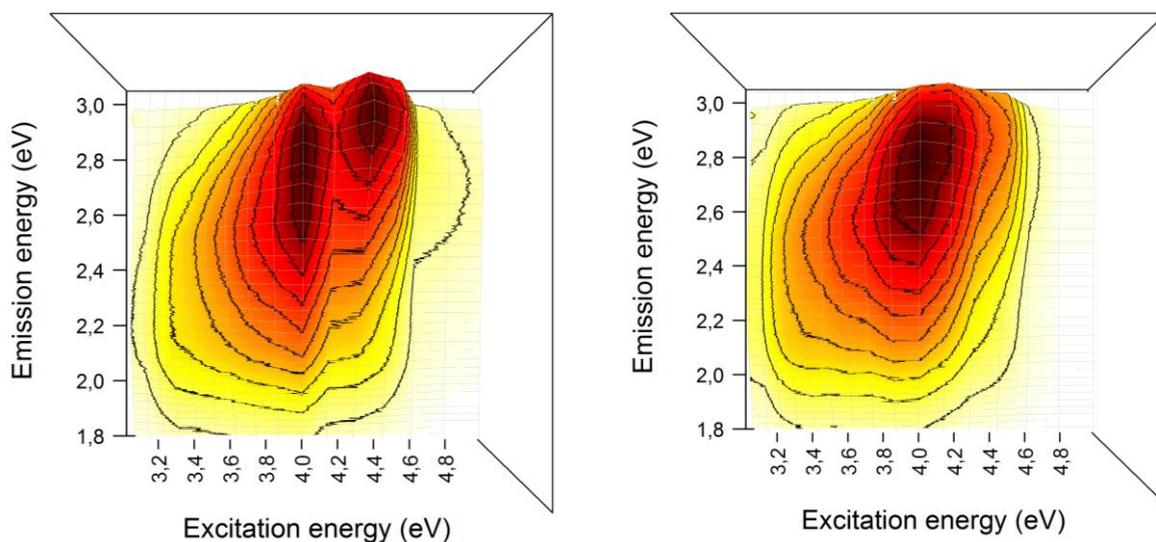


Figure V. 34 : Effet du traitement en milieu aqueux ( $T = 80^{\circ}\text{C}$  pendant  $t = 3\text{ h}$ ) sur les spectres de fluorescence-excitation du blanc de plomb « commercial »  $\text{HC90/C10}_{stack}$ . À gauche : avant traitement aqueux  $\text{HC90/C10}_{stack}$  ; à droite : après traitement aqueux  $\text{HC25/C75}_{stack}(\text{H}_2\text{O})$ .

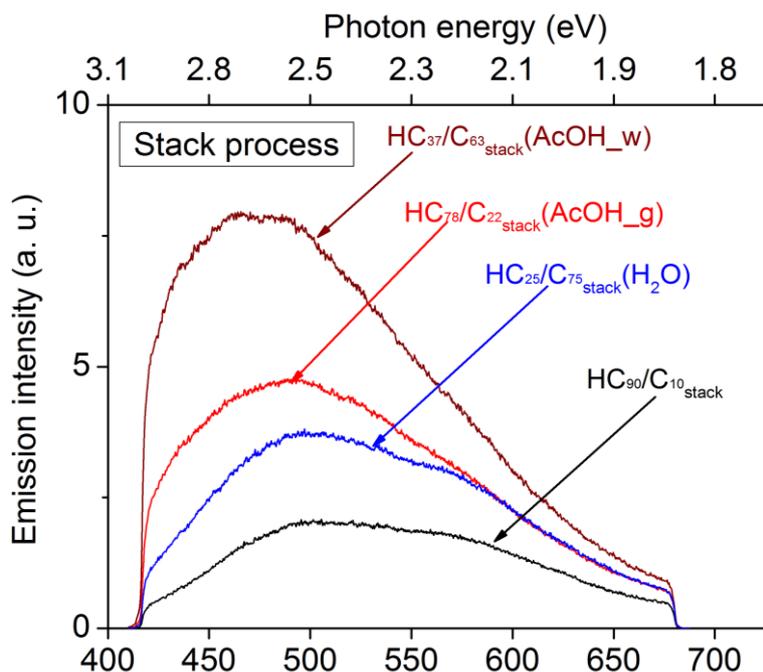


Figure V. 35 : Spectres de fluorescence (excitation à 3,44 eV) de l'échantillon « commercial »  $HC_{90}/C_{10}_{stack}$  ayant subi différents traitements : aqueux ( $HC_{25}/C_{75}_{stack}(H_2O)$ ), acide : lavage ( $HC_{37}/C_{63}_{stack}(AcOH_w)$ ) et broyage ( $HC_{78}/C_{22}_{stack}(AcOH_g)$ ).

## V.F Vers l'imagerie de fluorescence

Les résultats obtenus jusqu'alors portent sur le pigment blanc de plomb seul, c'est-à-dire non mélangé à un liant organique, comme c'est le cas dans une peinture. Si les propriétés optiques du pigment brut donnent des informations sur son apparence, son mode de synthèse et son histoire post-synthèse, il sera indispensable par la suite d'étudier le système [blanc de plomb + liant] puis cet ensemble en association avec d'autres pigments, prélevés directement sur des œuvres peintes. Afin d'estimer les potentialités de cette approche, une série d'expériences très préliminaires a été réalisée au Département de Physique de l'institut POLITECNICO di Milano, dans le laboratoire *Imaging Spectroscopy for Cultural Heritage* (ArtIS).

Ces expériences visent à analyser des micro-prélèvements de peintures par imagerie de fluorescence résolue en temps (FLIM : *fluorescence lifetime imaging*). En effet, la stratigraphie d'une peinture est souvent composée d'un empilement de nombreuses couches, pouvant contenir différents pigments en mélange avec le liant, recouvertes d'une couche de vernis. Une technique d'imagerie optique se révèle adaptée pour rendre compte d'une telle

complexité, puisqu'elle permet de distinguer la contribution des différentes zones d'intérêt de la stratigraphie : dans notre cas les couches à base de blanc de plomb.

#### V.F.1 Photoluminescence résolue en temps (TRPL)

En préambule à l'expérience d'imagerie FLIM, nous avons effectué des mesures préliminaires de photoluminescence résolue en temps (TRPL : *Time-resolved Photoluminescence*), sur les pigments déjà étudiés tout au long de ce chapitre (Tableau V.1), sous forme de poudre. Ces mesures permettent d'obtenir des indications sur la dynamique des émissions de luminescence du matériau étudié. Elles reposent sur les différents temps de décroissance radiative des niveaux excités vers le niveau fondamental de l'espèce étudiée. Selon la nature de ces niveaux (singulets ou triplets de spin, symétrie des états électroniques), le temps de vie peut considérablement varier, de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-3}$  s. Ainsi, le temps de vie de luminescence est étroitement lié au microenvironnement de l'espèce émettrice. La mesure du temps de vie, en plus d'être caractéristique de l'espèce elle-même, peut être porteuse d'informations sur des changements chimiques affectant cette dernière.

Dans le champ de recherche des matériaux du patrimoine, plusieurs études ont déjà porté sur la mesure des temps de vie (Miyoshi, 1982 ; Nevin, 2007 ; Nevin, 2009 ; Cesaratto, 2014). Du fait de la grande variété de matériaux présents par exemple au sein d'une peinture, une gamme étendue de temps de vie peut être attendue (Tableau V.2).

Matériau	Molécule ou processus émetteurs	Temps de vie de l'émission $\tau_r$
Liants protéiniques ou à l'huile, vernis, adhésifs, colles	Molécules organiques	De l'ordre de la ps ( $10^{-12}$ s) à quelques dizaines de ns ( $10^{-9}$ s)
Pigments organiques	Molécules organiques	De l'ordre de la ps à quelques dizaines de ns
Pigments semi-conducteurs	Recombinaison bande à bande	De l'ordre de la ps à la ns
	Niveaux pièges	De l'ordre de la $\mu$ s ( $10^{-6}$ s)
Pigments semi-conducteurs dopés	Impuretés	De l'ordre de la $\mu$ s à l'heure
Minéraux	Défauts intrinsèques ou extrinsèques de la structure cristalline	De l'ordre de la $\mu$ s à la ms ( $10^{-3}$ s)

Tableau V. 2 : Ordre de grandeur des temps de vie des émissions de luminescence de quelques matériaux du patrimoine (Nevin, 2014).

On constate que dans une couche de peinture classique, les temps de vie les plus courts correspondent à la partie organique, c'est-à-dire la plupart du temps au liant ( $\tau_r < 10^{-9}$  s). Si on s'intéresse uniquement au temps de vie d'un pigment minéral tel que le blanc de plomb, on doit donc filtrer temporellement l'acquisition du signal de luminescence, pour ne considérer que le déclin de ce signal sur des intervalles de temps de l'ordre de  $10^{-6}$  s.

Dans le cadre de notre travail, nous avons enregistré des spectres de luminescence sur différentes fenêtres temporelles sur les phases constitutives du blanc de plomb, avec une énergie d'excitation de 3,49 eV (355 nm). La description précise du montage peut être trouvée dans (Nevin, 2014). A titre d'exemple, les Figures V.36 et V.37 montrent les spectres de luminescence pour  $C_{chem}$  et  $HC_{chem}$  dans quatre fenêtres temporelles différentes: les émissions à court temps de vie ont été enregistrées sur les fenêtres 0-6 ns et 30-40 ns (Fig. V.36), tandis que les émissions à temps de vie plus long ont été enregistrées sur les fenêtres 10-20  $\mu$ s et 100-140  $\mu$ s (Fig. V.37). Ces émissions ont été superposées à l'émission de fluorescence totale à la même énergie d'excitation enregistrée à l'aide du montage utilisé dans la partie précédente de ce chapitre.

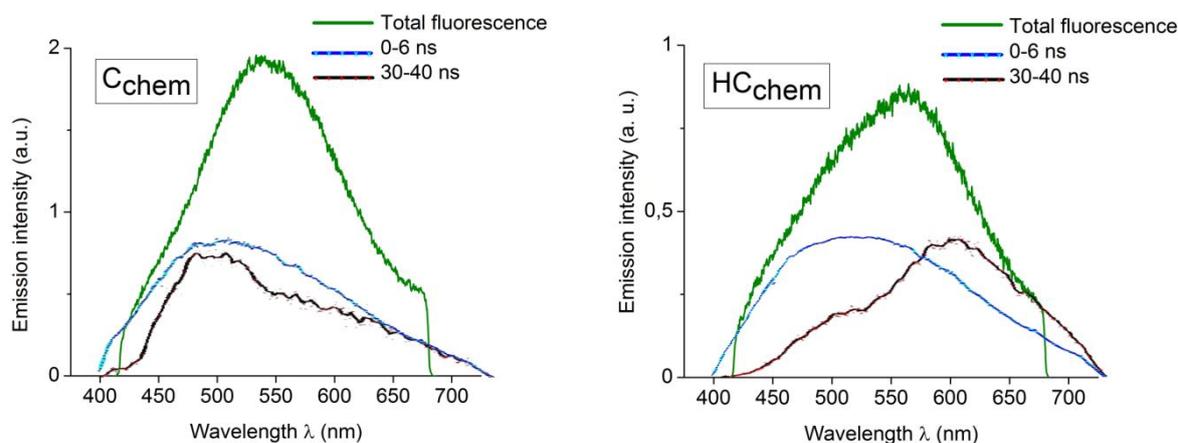


Figure V. 36 : Photoluminescence à  $E_{excitation} = 3,5$  eV sur les fenêtres temporelles 0-6 ns (courbe bleue) et 30-40 ns (courbe rouge) pour les échantillons  $C_{chem}$  (à gauche) et  $HC_{chem}$  (à droite). Les deux courbes sont superposées à la fluorescence totale enregistrée à la même énergie d'excitation.

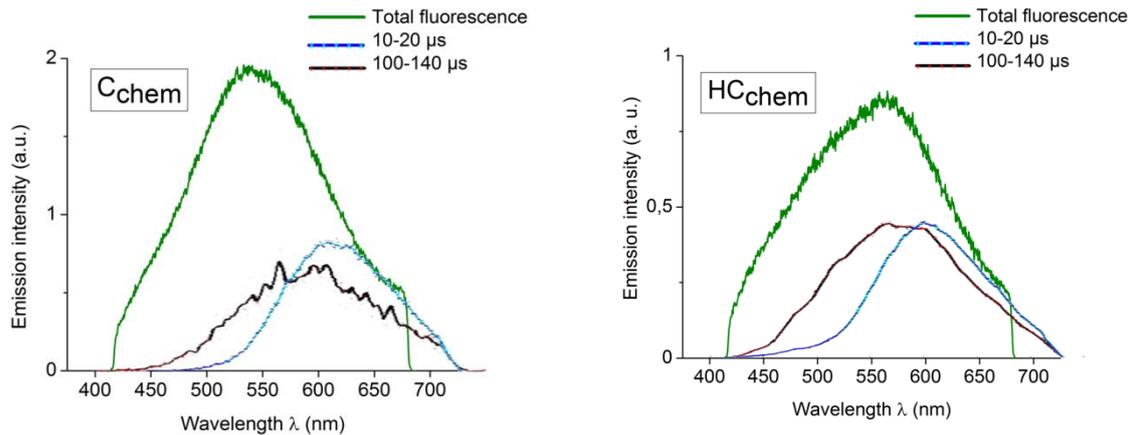


Figure V. 37 : Photoluminescence à  $E_{excitation} = 3,5$  eV sur les fenêtres temporelles 10-20  $\mu$ s (courbe bleue) et 100-140  $\mu$ s (courbe rouge) pour les échantillons  $C_{chem}$  (à gauche) et  $HC_{chem}$  (à droite). Les deux courbes sont superposées à la fluorescence totale enregistrée à la même énergie d'excitation.

Les résultats obtenus permettent de constater qu'il existe une variabilité temporelle de la photoluminescence entre les deux phases, voire au sein d'une unique phase, à toutes les échelles de temps. Aux temps courts, pour la cérusite, les émissions à 0-6 et 30-40 ns sont comparables (centrées sur 500 nm (2,48 eV)), tandis que pour l'hydrocérusite, l'émission entre 0 et 6 ns centrée à 525 nm (2,36 eV) est décalée vers de plus faibles énergies (centrée à 600 nm (2,01 eV)) pour la fenêtre temporelle entre 30 et 40 ns. Aux temps longs, l'émission est centrée à environ 600 nm pour les deux phases entre 10 et 20  $\mu$ s, puis se décale jusqu'à environ 570 nm (2,17 eV) entre 100 et 140  $\mu$ s.

Nous avons vu précédemment qu'à l'énergie d'excitation considérée (3,49 eV), ce sont les défauts présents dans le blanc de plomb qui sont excités et qui contrôlent l'émission. La variabilité des spectres d'émission dans les différentes tranches temporelles confirment ce que nous avons proposé précédemment, à savoir que le spectre de fluorescence est la somme de plusieurs émissions caractérisées par des temps de vie différents. A ce stade, il est difficile d'expliquer avec précision la nature des espèces émettrices dans les différentes tranches de temps. La variabilité observée indique cependant que la luminescence résolue en temps peut constituer une méthode d'analyse efficace pour distinguer des modifications fines des phases étudiées.

## V.F.2 Imagerie de temps de vie de luminescence (FLIM)

A partir de ces mesures préliminaires de TRPL, nous nous sommes intéressés à un système véritablement représentatif d'une peinture, et donc beaucoup plus complexe que les pigments isolés: des micro-prélèvements issus d'œuvres peintes des collections du musée du Louvre.

Le montage d'imagerie de fluorescence résolue en temps (FLIM) est composé d'une source d'excitation laser, combinée avec une caméra à fenêtre temporelle (C9546-03, Hamamatsu Photonics). L'ensemble est adapté à un microscope, ce qui permet d'illuminer l'ensemble d'un micro-prélèvement (taille d'environ 100  $\mu\text{m}$ ). Le montage est détaillé dans (Nevin, 2014).

Le laser (FTSS 355-50 Crylas GmbH) est de type Nd :YAG pulsé. Comme pour les mesures de TRPL, l'énergie d'excitation est de 3,49 eV (355 nm), ce qui correspond dans le cas de nos matériaux à une excitation dans la zone d'émission des défauts.

Après excitation UV, l'émission de fluorescence a été enregistrée dans deux fenêtres temporelles. La première correspond à un temps de l'ordre de la nanoseconde. Comme on l'a vu plus haut, à cet ordre de grandeur, les espèces en présence émettrices sont principalement les composés organiques, notamment le liant et le vernis. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes donc focalisé sur la seconde fenêtre temporelle, entre 10 et 200  $\mu\text{s}$  : cette gamme permet d'avoir accès aux émissions des pigments minéraux présent dans la stratigraphie.

V.F.2.a Échantillon 4209

Le premier échantillon étudié provient du *Portrait de Baldassare Castiglione*, peint par Raphaël (1483-1520) entre 1415 et 1515 (Fig. V.38). L'échantillon présente une stratigraphie relativement simple : sur une épaisse couche de blanc de plomb (contenant un gros grain noir), deux fines couches sombres ont été étalées, avant application du vernis.

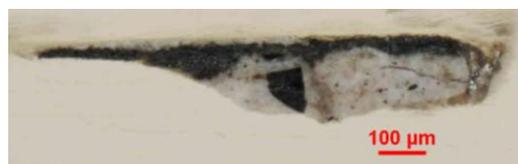


Figure V. 38 : Raphaël, *Portrait de Baldassare Castiglione* (c. 1414-15), © C2RMF et coupe stratigraphique étudiée composée d'une épaisse couche de blanc de plomb recouverte d'une couche de noir de carbone (un gros grain de noir de carbone est présent au sein de la couche de blanc de plomb) et d'une couche de vernis.

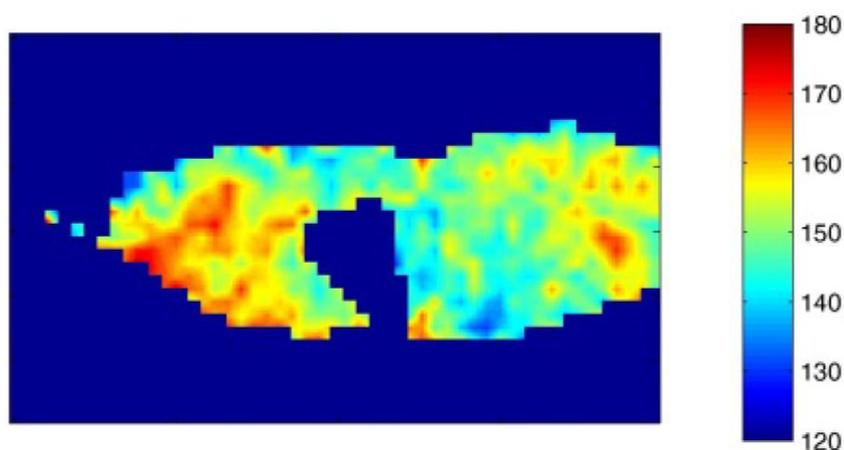


Figure V. 39 : Émissions de luminescence enregistrées dans la fenêtre temporelle comprise entre 10 et 200  $\mu$ s. L'échelle en fausses couleurs représente les temps de vie de fluorescence (en  $\mu$ s).

Nous constatons que sur la fenêtre temporelle étudiée, le grain de noir de carbone ne fluoresce pas, ainsi que les couches les plus proches de la surface (vernis, couche noire). On est donc uniquement en présence de la luminescence de la couche de blanc de plomb. Au sein de cette couche, on relève alors la présence d'une inhomogénéité du temps de vie de luminescence, avec des valeurs s'étendant entre 130 et 175  $\mu$ s. On peut supposer que nous sommes en présence de deux différentes espèces, possédant des temps de vie différents : la première entre 130 et 150  $\mu$ s, la seconde entre 160 et 175  $\mu$ s.

Si cette inhomogénéité est difficilement interprétable à ce stade préliminaire des analyses, ce résultat est encourageant car il montre que des cartographies de temps de vie de luminescence peuvent être obtenues avec une bonne résolution sur un micro-prélèvement de peinture.

### V.F.2.b Échantillon 17345

Le deuxième échantillon étudié a été prélevé sur *La Vierge, l'Enfant Jésus et Sainte Anne* (1503-1519), peinte par Léonard de Vinci (1452-1519), dont des échantillons ont été étudiés au chapitre précédent de notre travail.

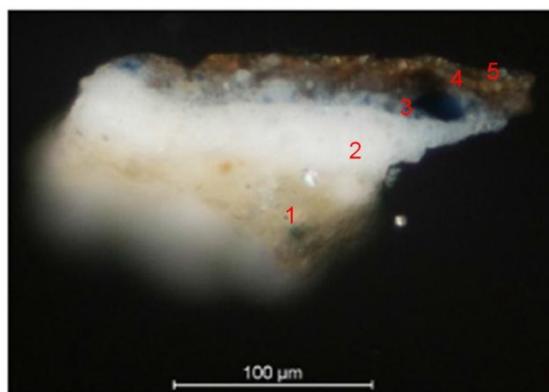


Figure V. 40 : Léonard de Vinci, *La Vierge, l'Enfant Jésus et Sainte Anne* (1503-1519), © C2RMF et coupe stratigraphique étudiée (à droite).

L'étude préliminaire de la stratigraphie par MEB-EDX révèle une épaisse préparation ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) en *gesso* ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (couche 1), puis une superposition de quatre couches à base de blanc de plomb. Juste au dessus du *gesso*, l'*imprimitura* est la plus épaisse ( $\sim 24\text{-}34 \mu\text{m}$ ) (couche 2), et est suivie jusqu'à la surface de trois couches en mélange avec des couleurs : la première ( $10\text{-}12 \mu\text{m}$ ) contient du lapis lazuli (couche 3), la seconde ( $6\text{-}7 \mu\text{m}$ ) des terres (couche 4), la dernière avant le vernis ( $5\text{-}6 \mu\text{m}$ ) des terres, et du cuivre (couche 5).

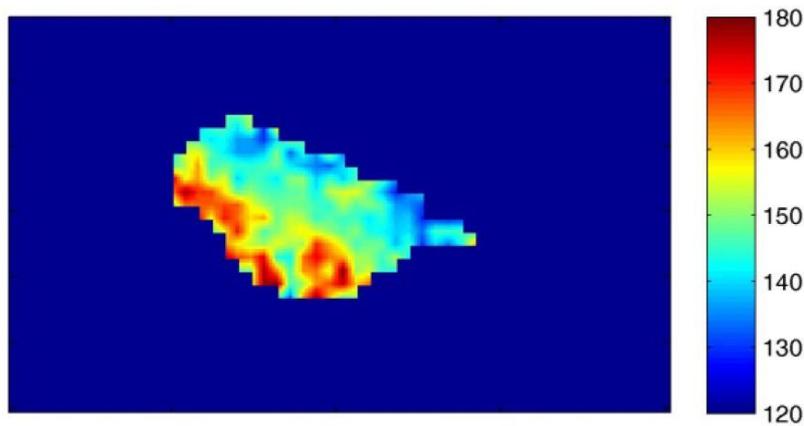


Figure V. 41 : Émissions de luminescence enregistrées pour les temps de vie compris entre 100 et 200  $\mu$ s. L'échelle verticale en fausses couleurs représente les temps de vie (en  $\mu$ s).

Pour cette stratigraphie, on distingue nettement deux temps de vie différents pour les émissions de la couche inférieure de *gesso* et des couches supérieures de blanc de plomb. On constate que si les temps de vie de l'émission du *gesso* sont situés entre 160 et 180  $\mu$ s, ceux des couches de blanc de plomb varient autour de 140  $\mu$ s. Il semble que la couche d'*imprimitura* émette avec un temps de vie relativement homogène, d'environ 140  $\mu$ s, tandis que les couches supérieures semblent émettre à plus court temps de vie : on distingue des zones d'émission à 130  $\mu$ s. Il est ici encore difficile d'expliquer cette différence entre la couche d'impression et les couches colorées, d'autant plus que la résolution de l'imagerie en temps de vie ne permet pas de distinguer ces dernières, très fines. Il est possible que la diminution du temps de vie par rapport au blanc de plomb pur soit due aux autres pigments en mélange.

## CONCLUSION

---

L'étude des propriétés optiques des deux phases du blanc de plomb permet de compléter les informations portant sur les qualités de blancs de plomb obtenus jusqu'alors par l'utilisation de la XRD. Dans un premier temps, nous avons constaté que la taille des cristallites a un effet sur la réflectance d'une couche de peinture à base de blanc de plomb. Ainsi, un tri soigneux de la taille des particules d'hydrocérusite permet par exemple d'induire une diffusion Rayleigh, donnant une teinte bleutée à la couche.

En plus de ces effets dans la gamme visible, nous nous sommes intéressé aux propriétés optiques des deux phases cérusite et hydrocérusite, en utilisant la technique de fluorescence induite par rayonnement laser, dans la gamme d'excitation UV (250-400 nm soit 3-5 eV). Il a ainsi été possible de proposer un mécanisme précis permettant d'expliquer les propriétés de luminescence du blanc de plomb. Ce mécanisme permet de connecter les émissions enregistrées, soit à la matrice étudiée (émissions excitées à 5 eV), soit aux défauts présents dans la structure (émissions excitées en dessous de 4,2 eV).

L'étude des propriétés optiques s'est révélée intéressante pour deux raisons principales :

La première est qu'elle peut désormais être envisagée comme un outil analytique efficace. Il est possible d'obtenir des informations sur la composition d'un pigment blanc de plomb : nous avons vu que les émissions excitées à 5 eV permettaient de distinguer nettement entre une matrice cérusite ou hydrocérusite. De même, les émissions caractéristiques des défauts sont porteuses de nombreuses informations sur l'histoire d'un pigment, puisque ces derniers sont étroitement liés aux voies de synthèse, et aux traitements post-synthèse utilisés dans le passé. Nous avons ainsi établi une connexion entre les différentes émissions de fluorescence enregistrées et la méthode de synthèse (corrosion ou précipitation), les traitements acides, la taille des cristallites (pouvant résulter d'un traitement aqueux). En d'autres termes, la fluorescence se présente comme un marqueur de l'histoire du blanc de plomb. Néanmoins, l'étude complète des défauts entrant en jeu dans les émissions observées reste à accomplir. Cette perspective repose sur l'emploi de méthodes complémentaires, par exemple la Résonance Paramagnétique Électronique (RPE).

La seconde est que dans le cas du blanc de plomb, l'ensemble du massif d'émission correspondant aux défauts peut être excité par le rayonnement solaire. De plus, ces émissions se trouvent souvent dans un domaine d'énergie proche du maximum de sensibilité de l'œil humain. On comprend alors que les variations de ces émissions puissent avoir un effet sur l'apparence du pigment pour un œil exercé de peintre. La fluorescence permet alors d'expliquer l'effet de certains traitements réputés pour améliorer la qualité du pigment, tel que l'exposition aux rayons du soleil qui « blanchit » encore plus le blanc de plomb en diminuant l'émission, ou encore des traitements à l'acide ou à l'eau qui produisent une émission couvrant tout le domaine visible, pouvant ainsi donner un aspect plus brillant au blanc de plomb. Notons que de tels effets ne sont pas détectables par l'analyse structurale.

La dernière partie du chapitre peut être considérée comme la proposition de perspectives concernant l'étude du blanc de plomb par ses propriétés de luminescence.

Nous avons tout d'abord constaté que pour une même énergie d'excitation, il existe une grande variabilité des temps de vie de luminescence, selon la nature de la phase cristalline, mais également selon les paramètres déjà connectés à l'histoire du blanc de plomb (par exemple ici encore la taille des cristallites). Une étude poussée des temps de vie, en fonction de la température et pour différentes énergies d'excitation semble désormais indiquée pour mieux appréhender les défauts qui marquent l'histoire du pigment blanc de plomb. L'identification de certains de ces défauts est possible en changeant leur état de charge par un rayonnement incident (rayons X, gamma, faisceau d'ions, etc.), ce qui les rend paramagnétiques et donc détectables par RPE.

Enfin, notre étude s'est concentrée sur les seules phases minérales du blanc de plomb. La perspective principale est désormais de complexifier le système étudié, en prenant en compte la partie organique, c'est-à-dire le liant, pour obtenir un système représentatif d'une couche de peinture. Dans cette optique, des tests préliminaires d'imagerie de temps de vie de fluorescence ont été menés avec succès sur des micro-prélèvements d'œuvres du *Musée du Louvre*. Cette technique présente l'avantage de pouvoir séparer les contributions des différents constituants d'une stratigraphie picturale classique : il a donc été possible d'observer les émissions dues au blanc de plomb à l'échelle micrométrique. Ces premiers résultats n'ont été obtenus qu'à une unique énergie d'excitation de 3,5 eV. À la vue de la

grande variabilité des émissions observées à différentes excitatrices, il apparaît nécessaire de reproduire l'expérience en faisant varier l'énergie d'excitation. Une expérience de ce type, basée sur le rayonnement Synchrotron est ainsi prévue au mois de novembre 2016, sur la ligne DISCO au synchrotron SOLEIL. L'objectif sera d'exciter des micro-prélèvements issus d'œuvres de la Renaissance et composés de blanc de plomb, avec des photons de différentes énergies. La ligne DISCO est équipée d'un microscope qui permettra notamment de distinguer les émissions entre deux couches de blanc de plomb au sein de la même stratigraphie.

La fluorescence s'est donc révélée comme un outil potentiellement très puissant pour la caractérisation des pigments. Étant donné le caractère non invasif de la méthode, et la rapidité des mesures, il est aujourd'hui envisagé de l'appliquer à des peintures entières, par exemple en couplant sa détection à la fluorescence X, ce qui permettrait de coupler l'information spectroscopique à l'information élémentaire.

## Références bibliographiques

- BLASSE G. (1983). "Luminescence of inorganic solids: trends and applications." *Rev. Inorg. Chem.* **5**: 319-381.
- BLASSE G. (1988). "LUMINESCENCE OF INORGANIC SOLIDS - FROM ISOLATED CENTERS TO CONCENTRATED SYSTEMS." *Progress in Solid State Chemistry* **18**(2): 79-171.
- BOUIBES A., ZAOUI A. and TUNEGA D. (2013). "Bonds, bands and elasticity of smithsonite rock." *Solid State Commun.* **166**: 76-82.
- BRİK M. G. (2011). "First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite  $MgCO_3$  and calcite  $CaCO_3$ ." *Phys. B.* **406**: 1004-1012.
- BOULON G. (1971). "Photoluminescence processes in  $Bi^{3+}$  activated polycrystallines rare-earth oxydes and orthovanadates." *Journal De Physique* **32**(4): 333-347.
- CESARATTO A., D'ANDREA C., NEVIN A., VALENTINI G., TASSONE F., ALBERTI R., FRIZZİ T. and COMELLI D. (2014). "Analysis of cadmium-based pigments with time-resolved photoluminescence." *Anal. Methods* **6**: 130-138.
- CHIRON A. and MENU M. (1999). "La couleur des oeuvres d'art" *Techne* **9-10** : 161-171
- DUPUIS G. (2004). "Couleur de la matière : caractérisation des pigments et des mélanges de pigment, effets induits par l'adjonction de liant et de charges" Thèse de Doctorat en Chimie des matériaux, Paris, Université Paris Sud - PARIS 11
- FOLKERTS H. F. and BLASSE G. (1996). "Two types of luminescence from  $Pb^{2+}$  in alkaline-earth carbonates with the aragonite structure." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **57**(3): 303-306.
- GAFT M., REISFELD R., PANCZER G., BLANK P. and BOULON G. (1998). "Laser-induced time-resolved luminescence of minerals." *Spectrochim. Acta, Part A* **54A**: 2163-2175.

## Références bibliographiques

- GAFT M., REISFELD R. and PANCZER G. (2010). Luminescence spectroscopy of minerals and materials. Berlin, Springer.
- KAMENSKIKH I. A., KIRM M., KOLOBANOV V. N., MIKHAILIN V. V., OREKHANOV P. A., SHPINKOV I. N., SPASSKY D. A., VASIL'EV A. N., ZADNEPROVSKY B. I. and ZIMMERER G. (2001). "Optical and luminescence properties of complex lead oxides." *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48**: 2324-2329.
- MERRIFIELD M. P. (1849). *Original Treatises on the Arts of Painting*. New-York, Dover Publications, Inc.
- MIYOSHI T., IKEYA M., KINOSHITA S. and KUSHIDA T. (1982). "Laser-induced fluorescence of oil colors and its application to the identification of pigments in oil paintings." *Japanese Journal of Applied Physics* **21**(7): 1032-1036.
- NEVIN A., COMELLI D., VALENTINI G., ANGLOS D., BURNSTOCK A., CATHER S. and CUBEDDU R. (2007). "Time-resolved fluorescence spectroscopy and imaging of proteinaceous binders used in paintings." *Anal. Bioanal. Chem.* **388**: 1897-1905.
- NEVIN A., COMELLI D., VALENTINI G. and CUBEDDU R. (2009). "Total synchronous fluorescence spectroscopy combined with multivariate analysis: method for the classification of selected resins, oils, and protein-based media used in paintings." *Anal Chem* **81**: 1784-1791.
- NEVIN A., CESARATTO A., BELLEI S., D'ANDREA C., TONIOLO L., VALENTINI G. and COMELLI D. (2014). "Time-resolved photoluminescence spectroscopy and imaging: new approaches to the analysis of cultural heritage and its degradation." *Sensors* **14**: 6338-6355.
- RANFAGNI A., MUGNAI D., BACCI M., VILIANI G. and FONTANA M. P. (1983). "The optical-properties of thallium-like impurities in alkali-halide crystals." *Advances in Physics* **32**(6): 823-905.

## Références bibliographiques

SRIVASTAVA A. M. and BEERS W. W. (1999). "On the impurity trapped exciton luminescence in  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ." J. Lumin. **81**: 293-300.

TABAKOVA V. and KUNEV K. (1980). "Emission spectra of crystal phosphor barium chloride-lead." Z. Naturforsch. A **35A**: 308-311.



# CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Notre travail a permis d'obtenir de nouvelles informations sur les différentes qualités de blanc de plomb employées par les artistes peintres du passé, en utilisant une approche analytique combinant études structurale du pigment par DRX et des propriétés optiques du pigment, principalement par photoluminescence. L'hypothèse de départ était que les qualités de pigments dérivait de l'utilisation de procédés post-synthèse, et que ces procédés entraînaient la modification de deux paramètres principaux : le ratio des phases hydrocérusite **HC** et cérusite **C**, ainsi que les morphologies des cristallites de ces phases. Nous avons donc cherché à mettre en évidence au sein même des peintures le possible emploi des procédés en utilisant la DRX Synchrotron couplée à la méthode d'affinement de Rietveld à partir de micro-prélèvements. Mais au-delà de la détection de tels procédés anciens, il était également nécessaire de comprendre pour quelles raisons de tels procédés étaient mis en œuvre, c'est-à-dire quelles propriétés recherchées par les artistes conféraient-ils au pigment traité et quelles modifications ils induisaient. Les sources historiques ont montré l'importance que les artisans et les peintres du passé portaient à l'amélioration des propriétés optiques du pigment : ce sont ces propriétés que nous avons cherché à mettre en lumière en étudiant les propriétés optiques du blanc de plomb. Mais surtout, les spectres de photoluminescence et d'excitation de la luminescence nous ont fourni certaines informations sur les modifications induites par ces traitements à l'échelle nanométrique et à celle de la structure cristalline.

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude cristallographique du blanc de plomb tel qu'il est synthétisé par le procédé ancien de synthèse, suivant la corrosion du plomb métallique sous l'action du dioxygène, du dioxyde de carbone et de vapeurs d'acide acétique et d'eau. Cette étude a permis de préciser les mécanismes de formation des phases cérusite et hydrocérusite apparaissant au cours de la synthèse du pigment. De plus, la reconstitution schématique en laboratoire des procédés appliqués dans le passé (traitement acide ou aqueux) a démontré leur influence sur le rapport **HC:C** et sur les dimensions des cristallites formées.

Ces résultats nous ont permis de proposer une première grille de lecture connectant la composition chimique d'un blanc de plomb ancien à la synthèse qui a menée à son obtention.

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'étude des paramètres reliés aux traitements post-synthèse au sein des couches de blanc de plomb d'œuvres anciennes. En utilisant différentes configurations d'analyse DRX (micro-diffraction de laboratoire, diffraction haute résolution (SR-HR-XRD) et micro-diffraction (SR- $\mu$ -XRD) fondée sur le rayonnement Synchrotron, il a été possible de remonter aux paramètres décrits plus hauts (ratio **HC:C** et dimensions des cristallites), et de proposer un ensemble d'hypothèses quant à la qualité des blancs de plomb présents dans des œuvres peintes provenant de contextes très variés. Un des résultats, obtenu sur des tableaux peints en France au XIV<sup>ème</sup> s. est particulièrement représentatif de l'intérêt de cette approche microstructurale, puisqu'il a permis de proposer de nouvelles hypothèses quant à la nature d'un pigment décrit dans les sources historiques mais dont la composition précise était non-élucidée jusqu'à présent. Cet exemple offre une illustration quant à l'apport de l'analyse DRX à la recherche en histoire de l'art. Les différentes configurations d'analyse mises en œuvre apparaissent très complémentaires. La  $\mu$ -DRX de laboratoire est adaptée à l'étude directe d'œuvres fragiles et pour lesquelles un échantillonnage n'est pas envisageable. À l'inverse, la SR-HR-XRD sur prélèvement donne accès à la composition avec une excellente précision qui permet la modélisation de la morphologie des cristallites. Enfin, la SR- $\mu$ -XRD sur échantillon prélevé sur les œuvres permet l'obtention de cartographies de phases, ouvrant la possibilité de discriminer des pigments de qualités différentes au sein de stratigraphies complexes.

Quelle suite donner à ce travail ? Tout d'abord certaines approches méritent un approfondissement. Par exemple, la simulation de la synthèse traditionnelle du blanc de plomb que nous avons ébauchée n'était pas menée en conditions parfaitement contrôlées. Un tel contrôle des paramètres de corrosion (notamment la pression de CO<sub>2</sub>) permettrait de préciser d'avantage les mécanismes à l'œuvre au cours de la synthèse. De même, il serait avantageux de reproduire à nouveau les procédés post-synthèses considérés dans le but d'obtenir des résultats quantitatifs, et de les connecter aux mesures réalisées sur les échantillons historiques.

Au terme de notre étude structurale, la perspective la plus évidente est une augmentation de la taille du corpus analysé, qui permettra de renforcer les hypothèses dégagées en améliorant la représentativité des mesures. Au regard des nouveaux développements instrumentaux récemment réalisés, notamment ceux portant sur l'analyse par cartographie de DRX (MA-XRD), une autre perspective apparaît en transposant notre approche à des sources de laboratoire. Ce type d'analyse permet l'obtention de cartes de répartition des phases cristallines à l'échelle du tableau. De telles analyses permettent, par le biais de l'imagerie des ratios **HC:C**, de distinguer l'utilisation de différentes qualités de blanc de plomb sur des aplats entiers de peinture. Cependant, elles ne permettent pas de quantifier les phases aussi précisément qu'en HR-XRD, ni de modéliser les cristallites de pigment : les deux techniques apparaissent donc hautement complémentaires. On pourrait ainsi envisager une analyse du tableau en MA-XRD, suivi de prélèvements destinés à une étude HR-XRD, dans les zones d'intérêt identifiées après étude des cartes de répartitions **HC** et **C**.

Enfin, certains résultats cristallographiques obtenus au cours de notre étude ouvrent également des perspectives intéressantes, telle que l'étude des micro-macles se produisant lors de la recristallisation de la cérusite au cours d'un traitement acide ou lors d'une élaboration « moderne » par précipitation, et absentes de la cérusite native obtenue par la synthèse traditionnelle de corrosion. Sous réserve d'un taux suffisamment élevé de cette phase, ces micro-macles sont détectables par n'importe quelle méthode de diffraction, ce qui permet de savoir si un échantillon résulte ou non du procédé d'élaboration traditionnel, et dans le premier cas, s'il a subi un traitement post-synthèse acide (cérusite maclée) ou s'il résulte simplement d'une synthèse « poussée » au-delà de la disparition du plomb métallique (non maclée).

Notre travail s'est achevé par une étude préliminaire des propriétés optiques du blanc de plomb. Elle a tout d'abord permis de montrer que les artistes pouvaient chercher à réaliser différents rendus picturaux par un choix judicieux de qualités de blanc de plomb particulières. En particulier, le pigment composé de petites cristallites (nanométriques) permettait d'obtenir une teinte bleutée induite par la diffusion Rayleigh.

Bien qu'ayant déjà été étudiée, la luminescence visible de la cérusite restait à ce jour mal comprise, et la luminescence de l'hydrocérusite n'avait pas encore été étudiée, du moins à

notre connaissance. Nous avons donc porté notre effort sur l'étude de la photoluminescence des blancs de plomb afin d'une part d'en préciser le mécanisme, et d'autre part de s'en servir comme sonde pour étudier au niveau atomique les effets des différentes voies de synthèse et de traitements post-synthèse. Nous avons ainsi constaté qu'à haute énergie d'excitation (Deep UV, 5 eV – 250 nm), les deux phases constitutives du pigment présentent une émission nettement différente : les propriétés de luminescence du pigment peuvent donc être connectées à la matrice étudiée. Une perspective de ce résultat est alors le développement d'une méthode d'identification de ces phases, via l'excitation à une telle énergie de photons. L'utilisation d'un rayonnement UV présente en effet plusieurs avantages sur un rayonnement X, particulièrement des temps d'acquisition beaucoup plus courts. Il est ainsi possible d'envisager de coupler une illumination UV au système d'imagerie de MA-XRF développé au C2RMF, afin d'obtenir des cartographies de luminescence. Ces cartographies pourraient alors être connectées aux éléments détectés dans la peinture.

Nous avons également montré que si la luminescence induite par une excitation à une énergie de photon de 5 eV est spécifique de la matrice (cérusite ou hydrocérusite), la luminescence induite par une excitation à plus basse énergie est contrôlée cette fois-ci par les défauts présents dans ces matrices. Les défauts atomiques (intrinsèques, impuretés, ...) présents dans un solide reflétant l'histoire de ce matériau, nous avons tenté de relier les propriétés de photoluminescence des blancs de plomb à leur voie de synthèse et leurs traitements post-synthèse, incluant l'exposition prolongée au soleil et les traitements acides et aqueux. De plus, la luminescence des défauts pouvant être excitée par les UV du spectre solaire, nous avons émis l'hypothèse que cette photoluminescence des défauts pouvait influencer la qualité d'un produit traité. Il est maintenant envisagé de tenter de préciser la nature de ces défauts et impuretés. Une approche systématique permettant de connecter détection des traces, identification des défauts et propriétés de luminescence pourrait ainsi être développée.

Le développement d'une imagerie de fluorescence UV à haute résolution spatiale apparaît comme un développement particulièrement prometteur. Les expériences préliminaires d'imagerie par temps de vie de fluorescence (FLIM) ont permis d'obtenir des cartographies de temps de vie à l'échelle microscopique dans des prélèvements de peinture, et de différencier différentes couches picturales au sein des stratigraphies étudiées. Une

expérience comparable, mais fondée sur le rayonnement synchrotron ajustable en énergie d'excitation, et à haute résolution spatiale (faisceau de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) est programmée dans la suite de notre travail sur la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL. Cette expérience permettra d'enregistrer la luminescence des couches picturales de micro-prélèvements, et visera ainsi à discriminer des qualités de blancs de plomb employés dans un tableau.

Le fil conducteur de notre travail était l'étude des différentes qualités du pigment blanc de plomb et de leur utilisation par les peintres. Nous avons montré que les artisans et artistes du passé gardaient un contrôle le plus précis possible de la chaîne opératoire de la synthèse de ce pigment, et que leurs choix étaient justement dictés par la recherche de ces qualités. Mais l'inverse est aussi vrai : des pigments de qualités inférieures étaient également produits et vendus, pour des utilisations jugées plus triviales (par exemple la couche de préparation), ou tout simplement pour satisfaire toutes les bourses. L'approche analytique mise en œuvre dans notre travail a permis de mieux discriminer ces qualités, et ainsi d'approfondir la connaissance que nous avons des matériaux employés par les artistes du passé, et donc des pratiques picturales du passé.



# LISTE DES FIGURES

---

Figure I.1 : Quelques étapes de la fabrication du blanc de plomb (Stols-Witlox, 2011 ; Baty, 2012).....	27
Figure I.2 : Le procédé d'empilement - variante utilisant des couches d'écorce à tanin à la place du fumier (Baty, 2012). Jars : pot, Tan : tanin, Boards : planches, Lead Buckles : rouleaux de plomb métallique, Acid Jars : acide acétique contenue dans les pots, Ashes : couche de cendres.....	29
Figure I.3 : La synthèse industrielle du blanc de plomb aux U.S.A, au début du XXème s. a) Procédé d'empilement b) Lavage du pigment c) Broyeur à blanc de plomb (Holley, 1909). .....	30
Figure I.4 : Le procédé de Krems : les lames de plomb métallique (lead straps) sont suspendues, et un flux de CO <sub>2</sub> et de vapeurs d'acide acétique est injecté au niveau du sol de la structure construite pour abriter la corrosion (Baty, 2012). .....	32
Figure I.5 : Le démontage de l'empilement : les ouvriers ne sont protégés que par de simples masques de tissu (Baty, 2012).....	33
Figure I.6 : Temps de réaction (en jours), pour 3 différentes sources de CO <sub>2</sub> , relevés dans les sources historiques d'Europe du nord, entre 1400 et 1900 (Stols-Witlox, 2011). .....	38
Figure I.7 : Occurrences de 4 procédés post-synthèse relevées dans les traités décrivant la fabrication du blanc de plomb en Europe du nord, entre 1400 et 1900 (Stols-Witlox, 2011). .....	45
Figure I.8 : Occurrences de 8 procédés post-synthèse relevées dans les recettes de peintres d'Europe du nord, entre 1400 et 1900 (Stols-Witlox, 2011). .....	45
Figure I.9 : Qualités (un chiffre allant de 1 à 5 est attribué par M. Stols-Witlox en fonction du jugement de l'auteur de la source investiguée : ce chiffre est bien entendu relatif et possède une valeur indicative) à 6 différentes appellations de blancs de plomb, entre 1650 et 1950. Les chiffres donnés entre parenthèses indiquent le nombre de recettes sur lequel chaque ligne est basée. (Stols-Witlox, 2011). .....	53
Figure I.10 : Noms les plus utilisés pour le blanc de plomb dans les recettes en Europe de l'ouest entre 1400 et 1900. Pour chaque siècle, le nombre d'occurrences de chaque appellation a été traduit en pourcentage par rapport au nombre total de mention du blanc de plomb (Stols-Witlox, 2011).....	55

Figure II. 1 : Cérusite naturelle – Monte Vecchio, Sardaigne, Italie (Musée de Minéralogie des Mines de Paris, échantillon 6308) © V. Gonzalez .....	72
Figure II. 2 : Hydrocérusite naturelle (inclusion blanche) – Merehead quarry, Shepton Mallet, Somerset, Angleterre (Musée de Minéralogie des Mines de Paris, échantillon 16685) © V. Gonzalez.....	72
Figure II. 3 : Structure de la cérusite. Atomes de Pb (verts), C (bleu sombre), O (bleu clair) .....	73
Figure II. 4 : Structure de l'hydrocérusite. Atomes de Pb (verts), C (bleu sombre), O (bleu clair). L'hexagone formé par les positions de l'ion Pb <sup>2+</sup> est visible.....	76
Figure II. 5 : Structure de la plumbonacrite (Krivovichev, 2000).....	77
Figure II. 6 : Cristal de cérusite allongé selon la [001] (Franke, 1982) .....	77
Figure II. 7 : Morphologie des cristaux de cérusite à différentes pressions (Franke, 1982).....	79
Figure II. 8 : Morphologie des cristaux de cérusite à différentes températures (Franke, 1982).....	80
Figure II. 9 : Cristaux d'hydrocérusite obtenus par corrosion du plomb en milieu aqueux pendant 6 mois (Korshin, 2000) .....	81
Figure II. 10 : Domaines de formation des phases carbonates de plomb en fonction du pH initial et de la teneur en carbonates solides ajoutés à une solution d'acétate de plomb. Ce diagramme est obtenu en faisant varier le rapport (n <sub>Pb</sub> /n <sub>CO<sub>3</sub>) selon le pH (Welcomme, 2007) .....</sub>	83
Figure II. 11 : Pourcentages massiques des carbonates de plomb formés à partir de l'ajout stœchiométrique de carbonates solides à une solution d'acétate de plomb (Welcomme, 2007).....	84
Figure II. 12 : Schéma réactionnel de la corrosion du plomb en milieu humide enrichi en acide acétique (Niklasson, 2008).....	90
Figure III. 1 : Observation MEB de la phase HC <sub>chem</sub> . Synthèse à pH = 8 (a) et pH = 10 avec agitation. Une faible variation des conditions de synthèse (augmentation du pH) entraîne une perte du faciès hexagonal. ....	103
Figure III. 2 : Observation MEB de la phase C <sub>chem</sub> . Synthèse à pH < 8. Les particules sont en forme d'aiguilles de section pseudo-hexagonale.....	104

- Figure III. 3 : Comparaison des pics 041 et 202 d'échantillons de cérusite obtenus par corrosion (bleu) et par précipitation (rouge) (diffraction synchrotron,  $\lambda = 0,3547 \text{ \AA}$ ). Les pics de la cérusite synthétisée par précipitation présentent des profils asymétriques, indiquant la présence de macles. .... 104
- Figure III. 4 : Observation MEB de la phase  $C_{\text{chem}}(\text{Mat15})$ . Synthèse à  $\text{pH} < 8$  puis maturation pendant  $t = 15\text{j}$ . Les objets formés sont de formes plus variées, avec une dispersion de taille importante..... 105
- Figure III. 5 : Observation MEB de la phase  $C_{\text{chem}}(\text{Mat15})$ . Synthèse à  $\text{pH} < 8$  puis maturation pendant  $t = 15 \text{ j}$ . La morphologie pseudo-hexagonale est conservée. .... 105
- Figure III. 6 : Affinement de Rietveld de l'échantillon  $C_{\text{chem}}(\text{H}_2\text{O})$  après chauffage ( $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et agitation en milieu aqueux pendant  $t = 3 \text{ h}$  : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre ces deux valeurs (ligne bleue), positions de Bragg (barres)..... 106
- Figure III. 7 : Pourcentages massiques d'HC formée à partir de C chauffée à  $T = 60^\circ\text{C}$  en milieu aqueux en fonction du temps. Insert : Observation de plaquettes d'HC nouvellement formées de tailles importantes ( $> 2 \text{ }\mu\text{m}$ ). .... 107
- Figure III. 8 : Observation MEB de la phase  $C_{\text{chem}}(\text{H}_2\text{O})$ . L'HC nouvellement formée est constituée de plaquettes de tailles importantes (ici  $> 5 \text{ }\mu\text{m}$ )..... 107
- Figure III. 9 : Observation MEB d'un agrégat de cérusite formé après lavage au vinaigre de  $\text{HC}_{\text{chem}}$ . L'agrégat possède une forme grossièrement pseudo-hexagonale..... 109
- Figure III. 10 : Observation MEB de cristallites de cérusite formées après broyage à l'acide acétique (0.5 mL) de  $\text{HC}_{\text{chem}}$  pendant  $t = 5 \text{ min}$ . (a) : érosion visible d'une plaquette d'HC de grandes dimensions ; (b) : agrégat de C en cours de formation (pointillés rouges). 110
- Figure III. 11 : Lames de plomb après  $t = 96 \text{ h}$  de corrosion. Le produit de corrosion se détache quasi-spontanément de la couche de métal, sous forme d'écailles. .... 113
- Figure III. 12 : Observation MEB de l'hydrocérusite obtenue par corrosion du plomb métallique. La morphologie hexagonale typique est observée. .... 114
- Figure III. 13 : Observation MEB des faces extérieure (a) et intérieure (b) d'une écaille de pigment détachée du substrat en cours de corrosion. .... 116
- Figure III. 14 : Observation MEB de la cérusite formée à  $t = 216 \text{ h}$  de corrosion. Les cristallites possèdent une forme de prismes pseudo-hexagonaux. .... 117
- Figure III. 15 : Formation des différentes phases cristallines à la surface du plomb métallique au cours du temps. **P** = Plumbonacrite, **HC** = hydrocérusite, **C** = cérusite, **PbAcOH** = Acétate de plomb. À  $t < 1\text{h}$ , apparition d'une couche de **PbAcOH** à la surface du plomb métallique. À  $t = 1\text{h}$ , développement d'une couche de **P**, apparition d'**HC**. Entre  $t = 1\text{h}$  et  $t = 1\text{j}$ , la corrosion du plomb métallique se poursuit avec un développement continu de **P**

qui se transforme elle-même en **HC**. À  $t > 4j$ , jusqu'à 12j, **HC** se détache spontanément de **P**, apparition de **C**. ..... 118

Figure III. 16 : Schéma réactionnel de formation des blancs de plomb par corrosion en présence d'acide acétique et de gaz carbonique (les équations successives ont été normalisées à 1 Pb afin de faciliter le bilan des réactifs et des produits). ..... 119

Figure III. 17 : Diffractogramme obtenu sur l'échantillon de plomb métallique partiellement corrodé C1.1, présentant l'identification des phases diffractantes plumbonacrite et hydrocérusite. Les positions des pics de la cérusite sont indiqués, mais cette phase n'est pas détectée. .... 123

Figure III. 18 : Diffractogramme obtenu sur l'échantillon de plomb métallique corrodé C1.2, présentant l'identification des phases diffractantes hydrocérusite et cérusite. .... 123

Figure III. 19: Étapes de la fabrication du blanc de plomb commercial issu d'un procédé d'empilement (a) : rouleaux de plomb métallique, (b) : strate de jarres contenant les rouleaux et prêtes à être recouvertes de fumier, (c) : rouleaux corrodés lors de l'ouverture des jarres après 4 mois de corrosion, (d) : pigment obtenu (on constate que le produit s'est détaché sous forme d'écailles). © Natural Pigments ..... 125

Figure III. 20 : Observation MEB du pigment blanc de plomb commercial issu d'un procédé d'empilement. .... 125

Figure III. 21 : Affinement Rietveld de l'échantillon HC<sub>stack</sub> : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre ces deux valeurs (ligne bleue), positions de Bragg (barres). .... 126

Figure IV. 1 : Profondeur sondée en DRX par un rayonnement Cu K<sub>α</sub> dans PbCO<sub>3</sub>. 141

Figure IV. 2 : Analyse par MA-XRF de la Belle ferrière au C2RMF. .... 144

Figure IV. 3 : (a) Draperie INV2256 en cours d'analyse μ-DRX, (b) Anneaux de Debye-Scherrer enregistrés sur l'imaging plate, (c) Analyse Rietveld des diffractogrammes  $I = f(2\theta)$ . .... 146

Figure IV. 4 : Anneaux de diffractions obtenus après analyse DRX d'une draperie. La présence de cristallites induisant une intensité de diffraction exagérée se manifeste au centre des cercles rouges. .... 147

Figure IV. 5 : a) Système de détection de la ligne ID22, b) Capillaire contenant un échantillon fixé sur le spinner devant la sortie du faisceau de rayons X. .... 150

Figure IV. 6 : Micro-prélèvement issu du tableau de Goya (1746-1828) : la Grande Marquise de Santa Cruz (1798-1799), placé dans un capillaire avant analyse. .... 151

Figure IV. 7 : Analyse Rietveld de l'échantillon Monet-1 (La Cathédrale de Rouen, 1893) : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre ces deux valeurs (ligne bleue), positions de Bragg (barres).....	153
Figure IV. 8 : Analyse Williamson-Hall pour la phase hydrocérusite, à partir de l'élargissement de pics mesurés sur l'échantillon Monet-3. ....	154
Figure IV. 9 : Schéma descriptif de la ligne ID21.....	156
Figure IV. 10 : Configuration d'analyse de la branche $\mu$ -DRX de la ligne ID21. Sont représentés le chemin des rayons X (X-ray), le microscope optique permettant le positionnement des échantillons (optical microscope), le détecteur de fluorescence (fluorescence detector), l'échantillon (sample), les détecteurs en transmission (detectors). .	157
Figure IV. 11 : Préparation d'une couche mince (échantillon E : Manteau de Saint Matthieu) : (a) coupe d'un bloc de résine selon un plan normal à la stratigraphie, (b) bloc de résine après la coupe, (c) couche mince obtenue. ....	158
Figure IV. 12 : Procédure de sélection de différentes zones diffractantes à partir du diffractogramme global (a) : couche supérieure (b), grain particulier (c) (Échantillon H : Manteau de Saint Matthieu). ....	160
Figure IV. 13 : Diffractogramme (après affinement de Rietveld) de l'échantillon A de la Cène de Léonard de Vinci. Les pics de diffraction sélectionnés pour l'obtention des cartographies de répartition des phases cristallines HC et C sont indiqués : cérusite (021) et hydrocérusite (015). ....	161
Figure IV. 14 : Visualisation de la répartition spatiale des deux phases HC et C dans l'échantillon A de la Cène de Léonard, obtenue à l'aide du logiciel PyMCA : la sélection de ROIs autour des pics indiqués en Fig. IV.13 permet l'obtention de ces cartographies. ....	161
Figure IV. 15 : Procédure de quantification des phases à partir de mélanges C/HC calibrés. Pour un rapport $C_{(021)}/HC_{(015)}$ d'environ 0,29, on obtient un pourcentage d'HC de 79 ( $\pm 10$ ) w%., tandis qu'un rapport $C_{(021)}/HC_{(015)}$ d'environ 2.9 donne un taux d'HC de 25( $\pm 10$ ) w%.....	162
Figure IV. 16 : La liasse Binant : Couverture et un des échantillons : Toile fine moyenne, 1 couche.....	165
Figure IV. 17 : Image MEB de la couche de peinture de la « toile demi-fine, deux couches, ton gris ». Si les deux couches sont à base de blanc de plomb, seule la couche inférieure (1) contient de la calcite (grains noirs). ....	166
Figure IV. 18 : Les cinq études de draperies étudiées dans le cadre notre travail : INV.2256, RF1081, RF1082 (Paris, Musée du Louvre, Département des Arts Graphiques), Rennes 794-1-2506, Rennes 794-1-2507 (Musée des beaux-arts de Rennes). ....	168

Figure IV. 19 : Schéma de la stratigraphie des études de draperies de Léonard de Vinci.....	169
Figure IV. 20 : Draperie Rennes 794-1-2506 : (a) Photographie en lumière directe de la zone scannée (b-d) : Cartographies MA-XRF des raies Pb L $\alpha$ , Fe, Ca.....	171
Figure IV. 21 : Draperie Rennes 794-1-2507 : (a) Photographie en lumière directe de la zone scannée (b-d) : Cartographies MA-XRF des raies Pb L $\alpha$ , Fe, Ca.....	172
Figure IV. 22 : Étude de draperie RF1081 (Paris, Musée du Louvre, Département des Arts Graphiques), en cours d'analyse XRF au C2RMF.....	172
Figure IV. 23 : Teneur en cations (unités arbitraires) mesurées par pointés XRF : (a) plomb, (b) calcium, (c) fer, (d) corrélation entre les concentrations en zinc et en fer dans les zones sombres. ....	174
Figure IV. 24 : Teneurs d'hydrocérusite (HC/(C+HC) w% dans les couches de préparation et les rehauts des 5 draperies étudiées par $\mu$ -DRX, calculées via analyse Rietveld. ....	176
Figure IV. 25 : Dimensions moyennes ( $\pm$ 30 nm est.) des cristallites de C et HC, obtenues après analyse Rietveld de l'échantillon prélevé sur le tableau La Vierge, l'Enfant Jésus et Sainte Anne (1503-1519) de Léonard de Vinci. ....	182
Figure IV. 26 : Dimensions moyennes des cristallites d'hydrocérusite selon la direction c. Les résultats sont distribués dans deux groupes chronologiques : échantillons prélevés dans des œuvres peintes de la Renaissance, et des XIX <sup>ème</sup> -XX <sup>ème</sup> s. Un groupe d'échantillons de la Renaissance présente des longueurs $l_c$ supérieures à la plus grande valeur mesurable (environ 1500 nm). ....	183
Figure IV. 27 : Emplacement des deux $\mu$ -prélèvements réalisés dans les couches picturales de La Vierge, l'Enfant Jésus et Sainte Anne (1503-1519). ....	185
Figure IV. 28 : Résultats obtenus sur le corpus d'œuvres étudiées par HR-XRD et affinement Rietveld : pourcentages massiques d'hydrocérusite HC/(C+HC) (points noirs) et de calcite (barres rouges).....	186
Figure IV. 29 : Claude Monet - La Cathédrale de Rouen (1893), Musée d'Orsay (© C2RMF J.-L. Bellec).....	193
Figure IV. 30 : Composition chimique des échantillons Monet 1-a,b,c (pourcentages massiques). ....	194
Figure IV. 31 : Échantillons historiques 6144, de seconde qualité (a) et 6143, de première qualité (b). Les cristallites d'hydrocérusite de l'échantillon 6143 présentent des arrêtes franches contrairement à celles de l'échantillon 6144, ce qui pourrait indiquer deux méthodes de synthèse différentes. ....	195

Figure IV. 32 : Cène de Léonard de Vinci, Réfectoire du couvent de Santa Maria delle Grazie, Milan, 1494-1498, 460 x 880 cm Emplacement des prélèvements de la Cène analysés (plus de détails dans le tableau IV.3). .....	198
Figure IV. 33 : Couche mince de l'échantillon B.....	199
Figure IV. 34 : Cène de Léonard de Vinci, échantillon B, cartes de répartition XRF des éléments Ca et Mg.....	200
Figure IV. 35 : Cène de Léonard de Vinci, échantillon B, cartes de répartition XRF des éléments Pb et Cu.....	200
Figure IV. 36 : Cène de Léonard de Vinci, échantillon B, cartes de répartition XRF des éléments Al et Si. ....	201
Figure IV. 37 : Cartographie DRX générale de la stratigraphie de l'échantillon H. Les zones de matière diffractante visibles ne sont attribuées à aucune phase en particulier. ....	202
Figure IV. 38: Sélection d'une zone ROI entre 40 et 50 $\mu\text{m}$ sur la cartographie DRX de l'échantillon H. ....	202
Figure IV. 39 : Sélection d'une zone ROI entre 50 et 65 $\mu\text{m}$ sur la cartographie DRX de l'échantillon H. ....	203
Figure IV. 40 : Sélection d'un grain isolé sur la cartographie DRX de l'échantillon H. ....	203
Figure IV. 41 : Le Calvaire avec un Moine chartreux (c. 1395) de Jean de Beaumetz (gauche) et le Retable de Saint-Denis (1416) d'Henri Bellechose (droite).....	206
Figure IV. 42 : Échantillons étudiés sur la ligne ID21 .....	207
Figure IV. 43 : Cartes de répartitions DRX pour les phases calcite, hydrocérusite et cérusite de la stratigraphie de l'échantillon Beaumetz. La couche d'impression est délimitée par la zone en pointillés rouges. ....	209
Figure IV. 44 : Cartes de répartition DRX pour les phases calcite, hydrocérusite et cérusite de la stratigraphie de l'échantillon Bellechose. ....	210
Figure IV. 45 : Cumul de l'ensemble des anneaux de diffraction enregistrés sur la couche picturale de blanc de plomb de l'échantillon Beaumetz.....	211
Figure V. 1 : Spectre du rayonnement électromagnétique (Dupuis, 2004).....	222

Figure V. 2 : Principe de base des phénomènes d'absorption, émission spontanée et émission stimulée de photons entre deux états quantiques d'énergie  $E_a$  et  $E_b$ . Les probabilités de transition par seconde sont données par les coefficients d'Einstein  $C_{ab}$ ,  $B_{ba}$  et  $A_{ba}$ . ..... 225

Figure V. 3 : Description de l'absorption et de la fluorescence dans un diagramme de coordonnées de configuration, décrivant l'énergie ( $U$ ) en fonction de la coordonnée de configuration ( $Q$ ). L'excitation depuis le niveau vibrationnel  $n=0$  de l'état fondamental à l'état excité résulte en une bande d'absorption d'énergie  $U_a$ . La relaxation du système, i.e. depuis le niveau vibrationnel  $m=0$  de l'état excité à l'état fondamental cause l'apparition d'une bande d'émission d'énergie  $U_e$  plus basse que l'absorption. La différence en énergie entre les niveaux vibrationnels les plus bas en énergie ( $n=0$  et  $m=0$ ) est  $U_0$ , avec  $U_a > U_0 > U_e$ . ..... 227

Figure V. 4 : Mécanisme de diffusion élastique de la lumière (diffusion Rayleigh). 229

Figure V. 5 : Énergie du laser aux longueurs d'ondes d'excitation considérées. .... 233

Figure V. 6 : Procédure analytique d'étude des propriétés de fluorescence. Après correction de la variation d'intensité du laser, l'ensemble des spectres est normalisé par rapport au maximum. Les intensités sont donc données en unités arbitraires. Un spectre du rayonnement visible est placé à côté des énergies d'émission pour indiquer dans quelle gamme a lieu la fluorescence. .... 234

Figure V. 7 : Comparaison des réflectances des échantillons  $HC_{chem}$ ,  $C_{chem}$ ,  $HC/C_{stack}$  - épaisseur de la couche de 60  $\mu m$ , fond blanc. .... 236

Figure V. 8 : Comparaison des réflectances des échantillons  $HC_{chem}$ ,  $C_{chem}$ ,  $HC/C_{stack}$  - épaisseur de la couche de 60  $\mu m$ , fond noir. .... 237

Figure V. 9 : Observation MEB de particules de tailles  $< 100$  nm pour l'échantillon  $HC_{chem}$ . .... 238

Figure V. 10 : Réflectance des échantillons d'hydrocérusite - épaisseur de la couche de 60  $\mu m$ , fond noir : influence de la taille des cristallites. .... 240

Figure V. 11 : Réflectance des échantillons de cérusite - épaisseur de la couche de 60  $\mu m$ , fond noir : influence de la taille des cristallites. .... 240

Figure V. 12 : Absorbance des échantillons  $C_{chem}$ ,  $HC_{chem}$ ,  $HC/C_{stack}$  ..... 242

Figure V. 13 : Spectres de luminescence de la cérusite et de l'hydrocérusite pour une énergie d'excitation de 5 eV. .... 243

Figure V. 14 : Spectres de luminescence de la cérusite et de l'hydrocérusite pour une énergie d'excitation de 3,44 eV. .... 244

Figure V. 15 : Spectres de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation de la cérusite  $C_{chem}$  (à gauche) et de l'hydrocérusite  $HC_{chem}$  (à droite) synthétisées par précipitation en phase aqueuse. .... 246

Figure V. 16 : Spectres de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation de la cérusite $C_{\text{corr}}$ et de l'hydrocérusite $HC_{\text{corr}}$ synthétisées au laboratoire par corrosion du plomb métallique.....	246
Figure V. 17 : Spectres de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation des échantillons « historiques » $HC65/C35_{\text{hist}}$ et $HC30/C70_{\text{hist}}$ de rapports HC/C égaux à 65/35 et 30/70 w%.....	247
Figure V. 18 : Spectres de luminescence en fonction de l'énergie d'excitation de l'échantillon « commercial » $HC90/C10_{\text{stack}}$ de rapport HC/C égal à 90/10.....	247
Figure V. 19 : Comparaison du spectre d'absorbance (noir, échelles de droite) et des spectres d'excitation (échelles de gauche) des émissions à 2,8 eV (en bleu) et 2,1 eV (en rouge) de la cérusite et de l'hydrocérusite synthétisées par précipitation en phase aqueuse ( $C_{\text{chem}}$ et $HC_{\text{chem}}$ ).....	249
Figure V. 20 : Comparaison du spectre d'absorbance (noir, échelle de droite) et des spectres d'excitation (échelle de gauche) des émissions à 2,8 eV (en bleu) et 2,1 eV (en rouge) pour le blanc de plomb commercial $HC90/C10_{\text{stack}}$ .....	249
Figure V. 21 : Diagramme des niveaux d'énergie de $Pb^{2+}$ dans un environnement de symétrie décroissante. ....	252
Figure V. 22 : Diagramme des niveaux d'énergie de $Pb^{2+}$ , de l'ion $CO_3^{2-}$ et de l'ion $CO_3^{3-}$ , provenant du piégeage d'un électron dans la LUMO de $CO_3^{2-}$ . LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital (Orbitale moléculaire basse vacante); HOMO : Highest occupied molecular (Orbitale moléculaire haute occupée) ; SOMO : Singly occupied molecular orbital (Orbitale moléculaire occupée par un seul électron). ....	254
Figure V. 23 : Diagramme en coordonnées de configuration proposé pour les niveaux d'énergie de $Pb^{2+}$ et du transfert de charge, positionnés par rapport à la HOMO et la LUMO de l'ion $CO_3^{2-}$ dans le cas de la cérusite et de l'hydrocérusite. ....	256
Figure V. 24 : Effet de la taille des cristallites sur les spectres de fluorescence-excitation de la cérusite $C_{\text{chem}}$ synthétisée par voie chimique. Les spectres sont normalisés par rapport à l'émission à 2,8 eV de la matrice. A gauche : avant maturation $C_{\text{chem}}$ ; à droite : après maturation 90 jours $C_{\text{chem}}(\text{Mat90})$ . ....	258
Figure V. 25 : Effet de la taille des cristallites sur les spectres de fluorescence-excitation de l'hydrocérusite $HC_{\text{chem}}$ synthétisée par voie chimique. Les spectres sont normalisés par rapport à l'émission à 2,8 eV de la matrice. A gauche : avant maturation $HC_{\text{chem}}$ ; à droite : après maturation 90 jours $HC_{\text{chem}}(\text{Mat90})$ . ....	258
Figure V. 26 : Spectres d'émission-excitation du blanc de plomb historique $HC65/C35_{\text{hist}}$ , auxquels sont juxtaposés la réponse relative de l'œil humain (en face de l'ordonnée) et l'extrémité haute énergie de l'intensité lumineuse solaire reçue à la surface de la Terre (en face de l'abscisse). ....	260

Figure V. 27 : Spectre de fluorescence (excitation à 5 eV) de mélanges hydrocérusite/cérusite de compositions variables, montrant l'effet du traitement à l'acide acétique (formation de cérusite) et du chauffage à l'eau (formation d'hydrocérusite). L'échantillon traité est le blanc de plomb « commercial » reproduisant le procédé de corrosion en empilement, HC/C<sub>stack</sub>. ..... 261

Figure V. 28 : Spectres de fluorescence (excitation à 5 eV) des deux blancs de plomb « historiques » HC/C<sub>hist</sub>, comparés à celui de l'échantillon « commercial » HC/C<sub>stack</sub>. ..... 262

Figure V. 29 : Effet de l'irradiation prolongée aux UV (simulateur solaire) sur les spectres de fluorescence-excitation de la cérusite C<sub>chem</sub> synthétisée par voie chimique. Les spectres sont normalisés par rapport à l'émission à 2,8 eV de la matrice. A gauche : avant irradiation UV C<sub>chem</sub> ; à droite : après irradiation UV pendant t = 7 j C<sub>chem</sub>(UV). ..... 264

Figure V. 30 : Effet de l'irradiation prolongée aux UV (simulateur solaire) sur les spectres de fluorescence-excitation de l'hydrocérusite HC<sub>chem</sub> synthétisée par voie chimique. À gauche : avant irradiation UV HC<sub>chem</sub> ; à droite : après irradiation UV pendant t = 7 j HC<sub>chem</sub>(UV). ..... 265

Figure V. 31 : Effet du lavage en milieu acide (Acide acétique 5% pendant t = 5 min) sur les spectres de fluorescence-excitation de la cérusite C<sub>chem</sub> synthétisée par voie chimique. À gauche : avant lavage acide C<sub>chem</sub> ; à droite : après lavage acide C<sub>chem</sub>(AcOH). ..... 266

Figure V. 32 : Effet du lavage en milieu acide (Acide acétique 5% pendant t = 5 min) sur les spectres de fluorescence-excitation de l'hydrocérusite HC<sub>chem</sub> synthétisée par voie chimique. À gauche : avant lavage acide HC<sub>chem</sub> ; à droite : après lavage acide HC<sub>chem</sub>(AcOH). ..... 267

Figure V. 33 : Effet du traitement en milieu aqueux (T = 80°C pendant t = 3 h) sur les spectres de fluorescence-excitation de l'hydrocérusite HC<sub>chem</sub> synthétisée par voie chimique. À gauche : avant traitement aqueux HC<sub>chem</sub> ; à droite : après traitement aqueux HC<sub>chem</sub>(H<sub>2</sub>O). ..... 268

Figure V. 34 : Effet du traitement en milieu aqueux (T = 80°C pendant t = 3 h) sur les spectres de fluorescence-excitation du blanc de plomb « commercial » HC90/C10<sub>stack</sub>. À gauche : avant traitement aqueux HC90/C10<sub>stack</sub> ; à droite : après traitement aqueux HC25/C75<sub>stack</sub>(H<sub>2</sub>O). ..... 268

Figure V. 35 : Spectres de fluorescence (excitation à 3,44 eV) de l'échantillon « commercial » HC90/C10<sub>stack</sub> ayant subi différents traitements : aqueux (HC25/C75<sub>stack</sub>(H<sub>2</sub>O)), acide : lavage (HC37/C63<sub>stack</sub>(AcOH\_w)) et broyage (HC78/C22<sub>stack</sub>(AcOH\_w)). ..... 269

Figure V. 36 : Photoluminescence à E<sub>excitation</sub> = 3,5 eV sur les fenêtres temporelles 0-6 ns (courbe bleue) et 30-40 ns (courbe rouge) pour les échantillons C<sub>chem</sub> (à gauche) et HC<sub>chem</sub> (à droite). Les deux courbes sont superposées à la fluorescence totale enregistrée à la même énergie d'excitation. ..... 271

Figure V. 37 : Photoluminescence à  $E_{\text{excitation}} = 3,5 \text{ eV}$  sur les fenêtres temporelles 10-20  $\mu\text{s}$  (courbe bleue) et 100-140  $\mu\text{s}$  (courbe rouge) pour les échantillons  $C_{\text{chem}}$  (à gauche) et  $HC_{\text{chem}}$  (à droite). Les deux courbes sont superposées à la fluorescence totale enregistrée à la même énergie d'excitation. .... 272

Figure V. 38 : Raphaël, Portrait de Baldassare Castiglione (c. 1414-15), © C2RMF et coupe stratigraphique étudiée composée d'une épaisse couche de blanc de plomb recouverte d'une couche de noir de carbone (un gros grain de noir de carbone est présent au sein de la couche de blanc de plomb) et d'une couche de vernis. .... 274

Figure V. 39 : Émissions de luminescence enregistrées dans la fenêtre temporelle comprise entre 10 et 200  $\mu\text{s}$ . L'échelle en fausses couleurs représente les temps de vie de fluorescence (en  $\mu\text{s}$ ). .... 274

Figure V. 40 : Léonard de Vinci, La Vierge, l'Enfant Jésus et Sainte Anne (1503-1519), © C2RMF et coupe stratigraphique étudiée (à droite). .... 276

Figure V. 41 : Émissions de luminescence enregistrées pour les temps de vie compris entre 100 et 200  $\mu\text{s}$ . L'échelle verticale en fausses couleurs représente les temps de vie (en  $\mu\text{s}$ ). .... 277

# LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau I.1 : Prix de trois commandes de blanc de plomb, de qualités différentes (Pulsifer, 1888).....	35
Tableau I.2 : Mentions des quatre principaux procédés post-synthèse recommandés dans plusieurs sources historiques (classées chronologiquement).....	47
Tableau I.3 : Quelques dénominations de pigments blancs de plomb en fonction des charges qui leur sont ajoutées (Stols-Witlox, 2011). ....	54
Tableau II. 1 : Distances atomiques au sein de la structure de l’hydrocérusite (Aufort, 2013).....	75
Tableau II. 2 : Constantes thermodynamiques – spéciation du système PbO-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (Welcomme, 2007).....	82
Tableau III. 1 : Échantillons décrits au cours de ce chapitre et utilisés dans la suite de notre étude. ....	129
Tableau III. 2 : Résultat de différentes conditions de corrosion et traitements post-synthèse sur la composition d’un pigment blanc de plomb. ....	133
Tableau IV. 1 : Corpus des échantillons analysés sur la ligne ID22 de l’ESRF (classification chronologique). ....	181
Tableau IV. 2 : Compositions HC:C et taille des cristallites d’hydrocérusite pour trois œuvres de Léonard de Vinci.....	192
Tableau IV. 3 : Cène de Léonard de Vinci, Ratios HC:C calculés dans les couches d’imprimatura et de couleurs .....	204
Tableau V. 1 : Échantillons analysés au cours de cette étude des propriétés optiques .....	231
Tableau V. 2 : Ordre de grandeur des temps de vie des émissions de luminescence de quelques matériaux du patrimoine (Nevin, 2014). ....	270

# ANNEXES

---

<b>Annexe I</b>	<b>LEXIQUE.....</b>	<b>306</b>
<b>Annexe II</b>	<b>Diffraction des rayons x et affinement de rietveld .....</b>	<b>314</b>
<b>AI-1</b>	<b>Diffraction sur poudre .....</b>	<b>314</b>
AI-1.a	Obtention d'un diffractogramme .....	314
AI-1.b	Position des pics et paramètres de maille .....	315
AI-1.c	Forme des pics et microstructure .....	316
(i)	Généralités.....	315
(ii)	Rayons X.....	317
(iii)	Contribution de l'échantillon .....	318
AI-1.d	Intensité des pics de diffraction.....	321
<b>AI-2</b>	<b>Affinement de profil avec contrainte de maille (mode Le Bail ou <i>profile matching</i>).....</b>	<b>323</b>
<b>AI-3</b>	<b>Affinement de Rietveld .....</b>	<b>323</b>
AI-3.a	Principe .....	325
AI-3.b	Aspects mathématiques .....	326
AI-3.c	Analyse d'un diagramme de diffraction par la méthode de Rietveld .....	327
(i)	Modélisation du fond continu .....	327
(ii)	Figures de mérite .....	327
<b>Annexe III</b>	<b>DOMMAGES INDUITS PAR UN FAISCEAU DE PROTONS DANS LE BLANC DE PLOMB 330</b>	
<b>AIII-1</b>	<b>Contexte.....</b>	<b>330</b>
AIII-1.a	Généralités.....	330
AIII-1.b	Le cas du blanc de plomb .....	331
<b>AIII-2</b>	<b>Conditions expérimentales et résultats.....</b>	<b>333</b>
AIII-2.a	Phases cristallines du blanc de plomb .....	333
AIII-2.b	Ionoluminescence .....	336

AIII-2.c	Couches de peinture modèles .....	338
AIII-2.d	Couches de peinture anciennes .....	341
<b>Annexe IV VERS UNE IMAGERIE DES PEINTURES DE CHEVALET PAR</b>		
<b>ANALYSE FAISCEAU D'IONS 346</b>		
AIV-1	Capacités comparées du PIXE et de la XRF .....	346
AIV-2	Recommandations pour l'analyse par faisceau d'ions de peintures de chevalet .....	351
<b>Annexe V FIGURES COMPLEMENTAIRES AU CHAPITRE III .....353</b>		
AV-1	Effet des traitements post-synthèse .....	353
AV-1.a	Effet du traitement acide sur la phase hydrocérusite $HC_{chem}$ .....	353
AV-1.b	Effet du traitement aqueux sur la phase cérusite $C_{chem}$ .....	355
AV-2	Reconstitution du procédé de corrosion du plomb métallique .....	358
AV-2.a	Réaction en l'absence de $CO_2$ .....	359
AV-2.b	Réaction en présence de $CO_2$ .....	360
AV-2.c	Produit de corrosion laissé dans le milieu réactionnel .....	365
AV-2.d	Épuisement de la source de $CO_2$ .....	367
AV-3	Vieillessement des couches de peinture modèles .....	368
AV-3.a	Cérusite .....	368
AV-3.b	Hydrocérusite.....	368

# Annexe I LEXIQUE

On trouvera ici un lexique succinct des différentes appellations pouvant s'appliquer aux qualités variées de blanc de plomb dans la littérature. Nous avons donc laissé de côté les termes se rapportant aux nombreux pigments blancs avec des compositions exemptes de plomb (blancs de zinc, de titane, etc.).

D'une manière plus générale, il est important de noter que lorsqu'il s'agit de dénommer les différents blancs de plomb, les abus de langage sont très nombreux, particulièrement à la fin du XIX<sup>ème</sup> s. (Petit, 1999). Ainsi, Douhet, l'inventeur du lithopone écrit dans un brevet qu'il dépose en 1850 : « ... il en résulte quand on opère, par exemple avec du sulfure de baryum ou du sulfate de zinc une excellente céruse ». De même, en 1871, dans un autre brevet portant sur la manufacture du lithopone, Léger déclare : « On voit que dans la fabrication de la céruse lithopone... ». Ces libertés prises avec l'appellation de céruse culminent au début du XX<sup>ème</sup> s., avec l'apparition des céruses sans plomb (résultante de la sévère réglementation des carbonates de plomb, précédant de peu leur interdiction totale) ! Il semble donc qu'à cette époque, le terme de céruse se rapportait à un sens générique de pigment blanc de haute opacité.

## ***Blanc d'argent ou Silver white***

L'appellation de cette qualité de pigment pourrait provenir selon (Massoul, 1797) d'une ancienne forme obtenue à partir d'argent métallique. Cependant, le terme est rapidement employé pour décrire un blanc de plomb de qualité supérieure (Field, 1835). (Church, 1901) affirme que le blanc d'argent des Français n'est souvent qu'un blanc en écaille (*flake white*) de bonne qualité, au lieu d'un pigment à base de carbonate de plomb supposément libre de toute trace d'hydrate. Dans des contextes plus récents, le terme peut s'appliquer à des blancs de zinc, ou à des blancs de plomb de très bonne qualité. (Osborn, 1845) décrit la vente du blanc d'argent : il se présente sous la forme de petits cônes. Il affirme également « qu'un blanc d'argent est fabriqué depuis plusieurs années à Clichy, et est réputé comme faisant jeu égal, si ce n'est supérieur, avec le blanc d'Autriche, bien que ce dernier provienne en réalité... de Hongrie. Depuis peu de temps, un blanc d'argent en provenance de Londres a vu le jour, et

présente une beauté égale ou même encore plus grande ». Ainsi, si le terme a au début été utilisé pour parler du blanc d'argent français, il s'est vite généralisé à tous les pigments de haute qualité. (Seccaroni, 2003) a suggéré que les références les plus anciennes à cette appellation désignaient en réalité des chlorures d'argent. Le composé était alors connu des alchimistes, et des recettes anciennes basées sur la réaction d'un acide fort avec de l'argent et du chlorure de sodium ont été relevées.

#### ***Blanc d'ardoise***

(Leuchs, 1829) décrit ce blanc comme un blanc de plomb pur non encore lavé, contenant donc encore des particules de plomb métallique, et se présentant sous la forme d'écailles dures.

#### ***Blanc d'Autriche***

Nom parfois donné au *blanc de Krems*.

#### ***Blanc de Berlin***

Nom parfois utilisé par certains marchands de couleurs pour décrire le blanc de plomb, probablement produit en Allemagne.

#### ***Blanc de Condy ou Condy's white lead***

Ce pigment était issu d'un procédé de synthèse breveté par Condy de Battersea en 1881. Du blanc de plomb fondu était versé dans l'eau froide, afin de former des granules. Ces dernières étaient placées dans des pots en bois, possédant un faux fond rempli d'acide acétique dilué (1 pt acide pour 1,5 pt eau) pendant 2h, avant de retirer l'acide. Le plomb était oxydé pendant 3 à 4 heures, puis l'acide à nouveau injecté. Le procédé était répété jusqu'à ce que la solution d'acétate de plomb basique possède une gravité de 1.04 à 15,5°C. A cet instant, un excès de bicarbonate de soude était ajouté, précipitant alors le blanc de plomb (Terry, 1893).

#### ***Blanc constant ou Constant white***

Si ce terme désigne majoritairement un blanc de zinc (il se rapproche du *blanc fixe*), (Kühn, 1986) suggère que ce pigment pouvait également contenir du blanc de plomb.

### ***Blanc de Crems ou de Krems ou de Kremnitzer ou Cremnitz white ou Kremnitz white***

(Osborn, 1845) décrit ce pigment comme un carbonate de plomb de haute qualité produit en Autriche (ce qui donna naissance à l'appellation synonyme *blanc de Vienne*). Cette qualité de pigment est classée par l'auteur avec le *blanc d'argent*, car ces derniers sont les blancs « les plus brillants et aux blancheurs les plus pures ». (Field, 1835) suggère que l'appellation aurait pu provenir soit de la ville de Kremnitz en Hongrie, soit de celle de Crems/Krems en Autriche. En revanche, (Harley, 1892) assure que l'adoption du nom de ce pigment basée sur la ville de Krems est une erreur. (Field, 1835) ajoute de plus que ce pigment est reconnu pour la finesse de ses particules, ce qui diminue son pouvoir couvrant. Des auteurs du XIX<sup>ème</sup> s. décrivait ce pigment comme amorphe. (Heaton, 1928) décrit le procédé de Crems comme effectué dans une chambre équipée d'étagères sur lesquelles reposaient des plateaux contenant une pâte de litharge, d'acide acétique ou d'acétate de plomb. Du dioxyde de carbone humide était injecté dans la chambre, menant ainsi à la formation l'hydrocérusite. Toujours selon (Harley, 1892), l'usine de production de Crems fut fermée en 1839.

### ***Blanc de Davy ou Davy's white***

(Watts, 1912) liste dans sa réserve de pigments ce blanc, selon toute vraisemblance un mélange à base de blanc de plomb.

### ***Blanc en écailles ou Flake white***

On utilisait le terme de « flake white » pour décrire le blanc de plomb finement cristallisé, produit à partir du procédé Cremnitz. Il jouissait d'une grande réputation, et était même considéré à l'époque comme la meilleure qualité de ce pigment. Cependant, (Field, 1835) utilise ce terme pour décrire « un blanc anglais, égal et même parfois supérieur au blanc de Crems ». Son appellation provient probablement de la forme des écailles grattées des plaques de plomb, ou dérive de l'idée d'un flocon de neige. Une variété issue d'une lévigation était connue sous le terme de « body white ».

### ***Blanc Flamand ou Flemish white***

Pour (Field, 1835), le « flemish white » est un « précipité très blanc, obtenu à partir d'une solution de plomb grâce à l'action d'acide sulfurique, qui ressemble au blanc d'argent ».

(Harley, 1982) note que le chimiste (Bachhoffner, 1837), connu pour avoir également exercé la profession de fabricant et marchand de couleur, a vendu ce sulfate de plomb précipité. En revanche, notons que (Mayer, 1991) utilise ce terme comme un synonyme d'un blanc de plomb carbonaté.

#### ***Blanc français ou French white***

Décrit par (Field, 1835) comme un blanc de qualité, synonyme du blanc d'argent. (Salter, 1869) explique quant à lui que le blanc français « s'achète à Paris, sous la forme de pastilles, qu'il est délicieusement blanc, mais possède moins de corps que le blanc en écaille ».

#### ***Blanc de Hambourg***

Selon plusieurs sources du XIX<sup>ème</sup> s. telles que (Salter, 1869) et (Church, 1901), le blanc de Hambourg était un pigment composé de blanc de plomb et de baryte, dans un ratio 1:2.

#### ***Blanc Hollandais ou Dutch white***

(Salter, 1869) et (Church, 1901) décrivent ce pigment comme un mélange de blanc de plomb et de baryte, dans un ratio de 1:3. Cependant, comme le rappelle (Mayer, 1991), le terme a pu être utilisé pour simplement décrire un blanc de plomb obtenu à l'aide du procédé hollandais.

#### ***Blanc de Klagenfurt***

Ce pigment est listé par (Doerner, 1935) comme un type de blanc de plomb.

#### ***Blanc de Kremser***

Malgré la similarité évidente avec les *blancs de Krems*, ce pigment est différencié de ces derniers par (Salter, 1869). Il assure que le blanc de Kremser n'est pas chargé, mais le classe néanmoins dans son ouvrage dans la catégorie des « *autres blancs de plomb, généralement étrangers, moins chers et chargés* ».

#### ***Blanc de Nottingham***

Selon le *Pigment Compendium* de 1808, le blanc de Nottingham était une variante du blanc de plomb, de prix très faible, destiné aux utilisations les moins fines du blanc en peinture. Selon le *Practical treatise on painting in oil colours* (1795), tandis que du vinaigre de vin

était utilisé lors de la manufacture du blanc de plomb, du vinaigre de malt ou de la bière aigre (*sour ale*) étaient choisis pour cette qualité inférieure de pigment. (Field, 1835) indique que ce pigment était préparé à partir du *blanc en écaille*, et qu'il présentait de ce fait une teinte plus grise que son équivalent, le *blanc de Londres*.

#### ***Blanc romain ou Roman white***

(Salter, 1869) décrit ce blanc comme un pigment « de la couleur blanche la plus pure, ne différant du blanc d'argent que par la chaude teinte de chair que prennent les grosses masses de pigment sous la forme desquelles il est le plus souvent préparé ».

#### ***Blanc de plomb « Thénard »***

Ce pigment est issu d'un procédé semblable au procédé de Crems, mais utilisant de la litharge comme réactif de départ. Il fut introduit en France au début du XIX<sup>ème</sup> s. Le blanc de plomb issu de cette manufacture était réputé comme étant de haute qualité, on lui donnait souvent le nom de *blanc d'argent*. Un procédé similaire a été rapidement utilisé en Angleterre, le procédé Rowe.

#### ***Blanc de plomb ou Slate White***

Synonyme parfois utilisé au XIX<sup>ème</sup> s. pour parler du blanc de plomb.

#### ***Blanc de Vienne***

Ce terme semble avoir été appliqué à deux pigments : un blanc de plomb et un carbonate de calcium. Pour (Field, 1835), ce pigment est proche du *blanc de Krems*, et s'achetait sous forme de petits cubes. En revanche, (Mayer, 1991) considère ce pigment comme une craie, dont le procédé de fabrication est proche de celui du *bianco sangiovanni*.

#### ***Céruse***

On groupe, et ce depuis l'Antiquité, sous la définition très large de céruse, ou *cerusa*, un pigment obtenu par la corrosion du plomb métallique sous l'action des vapeurs acides de vinaigre. A partir du XVIII<sup>ème</sup> s., l'appellation de céruse va être utilisée comme un terme précisant la qualité du pigment. Ainsi, pour (Dossie, 1758), la céruse italienne est très supérieure à celle produite en Angleterre. (Salter, 1869) considère que la céruse est «une

variété française de blanc de plomb, pas nécessairement mais néanmoins fréquemment chargée de différentes substances à base de craie, et cela dans des proportions variables ». (Wattin, 1785) mentionne de la céruse chargée par de la craie provenant de Hollande, de Crems, et de Rome. On peut lire en 1788 dans le *Traité du Pastel* que « la seule différence qu'il y ait entre la céruse et le blanc de plomb, c'est que la céruse est mêlée par les fabricants à beaucoup de craie » (Petit, 1999). (Osborn, 1845) utilise ce terme pour décrire plus mauvaise des trois qualités de blanc de plomb qu'il décrit dans son traité.

Au XIX<sup>ème</sup> s., en France, la céruse est considérée comme un produit différent du blanc de plomb : l'entrepreneur de peinture Maviez déclare ainsi en 1838 : « Le blanc de céruse du commerce n'est jamais un carbonate de plomb pur, il contient toujours une plus ou grande quantité de substance blanche quelconque ». Ainsi une proportion de craie non négligeable est fréquemment ajoutée au blanc de plomb (de 1/5 à la moitié). La céruse peut ainsi être décrite à cette époque comme un ensemble de produits à base de mélanges de blancs : la variation des dosages et des produits ajoutés au carbonate de plomb pur donne naissance à une très vaste gamme de produits.

### *Céruse de Venise*

(Harley, 1892) suggère que ce terme a pu s'appliquer à un mélange de blanc de plomb et de craie avant la fin du XVII<sup>ème</sup> s., pour évoluer et désigner finalement un mélange en proportion égales de blanc de plomb et de baryte.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BACHHOFFNER G. H. (1837). *Chemistry as Applied to the Fine Arts*. Londres.
- CHURCH A.H. (1901). *The Chemistry of Paints and Paintings*. Londres, Seeley, Service & Co.
- DOERNER M. (1949). *The materials of the artist & their use in paintings*. New York, Harcourt, Brace and Company.
- DOSSIE R. (1758). *The handmaid to the arts*. Londres, J. Nourse.
- EASTAUGH N., WALSH V., CHAPLIN T. and SIDDALL R. (2008). *Pigment Compendium : A Dictionnary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Oxford, Butterworth-Heinemann.
- FIELD G. (1835). *Chromatography : or a Treatise on Colours and Pigments, and of their Powers in Painting*. Londres, Charles Tilt.
- HARLEY R. D. (1982). *Artists' Pigments c. 1600-1835, A study in English documentary sources*, 2nd revised edition, London, Archetype Publications.
- HEATON N. (1928). *Outlines of Paint Technology*. Londres, Charles Griffin & Co.
- KUHN H. and CURRAN M. (1986). *Artist's Pigments. A Handbook of their History and Characteristics* **1**, pp. 187-218. Cambridge, Cambridge University Press.
- LEUCHS J. CH. (1829). *Traité complet des propriétés de la préparation et de l'emploi des matières tinctoriales et des couleurs*. Paris, Malher & Cie.
- MASSOUL C. (1797). *A Treatise on the Art of Painting and the Composition of Colours*. Londres, De Massoul.
- MAYER R. (1991). *The Artist's Handbook of Materials and Techniques* 5<sup>th</sup> ed. New-York, Viking.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- OSBORN L. (1845). Handbook of Young Artists and Amateurs in Oil Painting. New-York, Wiley & Putnam.
- PETIT J., ROIRE J. and VALOT H. (1999). Encyclopédie de la peinture 1, Paris, EREC Editeur.
- SALTER T. W. (1869). Field's Chromatography ; or, Treatise on Colours and Pigments as used by Artists. Londres, Winsor and Newton.
- SECCARONI C. (2001). "La lacha fina del S. re Maestro di Pittura". Kermes **43**: 41-59
- TERRY G. (1893). Pigments, Paint and Painting, A Practical Book for Practical Men. Londres, E. & F.N. Spon.
- WATIN (1773). L'art du peintre, doreur, vernisseur. Paris, Grangé.

# Annexe II DIFFRACTION DES RAYONS X ET AFFINEMENT DE RIETVELD

## AI-1 Diffraction sur poudre

Un cristal peut être considéré comme un ensemble tripériodique de nœuds qui constituent les points d'ancrage des motifs atomiques. Ces nœuds forment des plans réticulaires d'équation  $hx + ky + lz = m$ . Ceux qui possèdent les mêmes coefficients d'orientation sont parallèles et se regroupent en familles  $(hkl)$ , chacune étant caractérisée par la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ .

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente élastique, résultant des interférences constructives issues de la diffusion d'un rayonnement sur les atomes composants la structure cristalline. Elle peut être décrite par des interférences constructives entre des rayons diffusés par des plans d'une même famille  $(hkl)$ . La loi de Bragg régit les conditions de diffraction :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

Avec :  $d_{hkl}$  : distance interréticulaire associée à la famille de plans cristallins  $(hkl)$

$\theta_{hkl}$  : angle de diffraction correspondant

$n$  : ordre de diffraction (entier)

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement X utilisé

Lorsque la loi de Bragg est vérifiée et seulement dans ce cas, les ondes diffusées issues des plans réticulaires rentrent en interférence constructive.

### AI-1.a Obtention d'un diffractogramme

L'hypothèse de base pour l'obtention d'un diagramme de diffraction est que lorsqu'un rayonnement X vient frapper un ensemble de cristallites (a priori non orientées), un nombre suffisant de ces dernières présentera des plans cristallins tels que le phénomène de diffraction aura lieu selon l'angle de déflexion  $2\theta$ . On enregistre alors les intensités du rayonnement

diffraqué en fonction de cet angle : le résultat est un diffractogramme, c'est-à-dire une suite de pics correspondant à des angles précis, chacun correspondant à une distance interréticulaire.

Plusieurs montages peuvent être utilisés pour enregistrer un diagramme de diffraction. Le plus courant est le *diffractomètre de Bragg-Brentano*, ou en *réflexion*. Différentes configurations sont possibles :

- En configuration  $\theta - \theta$ , l'échantillon est horizontal et immobile : le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. L'angle entre l'horizontale et le tube vaut  $\theta$ , de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage.
- En configuration  $\theta - 2\theta$  (utilisée dans le cadre de notre étude), le tube est fixe : l'échantillon et le détecteur sont en mouvement. Le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, qui fait lui-même un angle  $2\theta$  avec le détecteur.

Le faisceau issu du tube est divergent, et ne peut converger vers le détecteur que si l'échantillon est plan. L'échantillon en poudre est donc disposé de façon plane, en évitant de créer une rugosité de surface ou des orientations préférentielles.

#### AI-1.b Position des pics et paramètres de maille

La relation de Bragg permet de déduire de la position des pics sur le diagramme de diffraction les distances interréticulaires caractéristiques. Cette distance étant directement liée aux paramètres de maille, la mesure d'une position angulaire (pour un nombre suffisant de pics de diffraction) est théoriquement suffisante à la détermination de la maille cristalline d'un échantillon (du moins dans le cas simple où l'échantillon ne contient qu'une unique phase).

La mesure précise des angles  $\theta_{hkl}$  requiert une calibration précise du diffractomètre afin de minimiser les erreurs systématiques : on peut alors avoir accès à une très haute précision des positions des pics de Bragg ( $< 0,01^\circ$  en  $2\theta$ ). Le rayonnement synchrotron permet d'obtenir de très hautes résolutions et donc d'améliorer encore davantage cette précision (largeurs à mi-hauteur  $< 0,008^\circ$  en  $2\theta$ ) : on l'utilise notamment pour résoudre des problèmes d'indexation difficiles. Notons également que certains défauts structuraux (fautes

d'empilements...) sont susceptibles d'entraîner un décalage ou une déformation des pics, rendant la détermination des paramètres de maille compliquée.

Une fois les positions des pics déterminées, on peut les utiliser soit pour déterminer la maille d'un composé par recherche automatique, soit si une maille approchée est déjà connue, pour en affiner les paramètres (méthode des moindres carrés)

### AI-1.c Forme des pics et microstructure

#### (i) *Généralités*

L'ensemble des paramètres de forme des pics de diffraction définit la fonction de profil  $\Omega(2\theta)$ , correspondant à la distribution de l'intensité autour d'une position de Bragg  $2\theta_{hkl}$ . Les pics peuvent être élargis par plusieurs effets physiques : on quantifie alors cet élargissement par leur largeur à mi-hauteur (notée FWHM pour Full-Width at Half-Maximum, ou  $H$ ) ou par leur largeur intégrale (notée  $\beta$ , et définie comme la largeur du rectangle qui aurait la même surface que le pic, et pour longueur la hauteur du pic).

Les profils mesurés vont alors être la convolution de trois composantes :

- La distribution en longueur d'onde du rayonnement primaire
- Les caractéristiques instrumentales du diffractomètre (largeur ds fentes, divergence, ...)
- Le profil de diffraction  $f(2\theta)$  de l'échantillon, lié à sa microstructure et aux irrégularités de sa structure cristalline.

Les deux premières composantes définissent la fonction instrumentale  $g(2\theta)$  (notée IRF pour Instrumental Resolution Function). Elle peut être représentée sous la forme d'une courbe de résolution donnant l'évolution de la largeur de raies en fonction de l'angle de diffraction.

Finalement, le profil expérimental d'une raie est donné par :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta)$$

(ii) Rayons X

Dans le cas des diffractogrammes obtenus par rayons X, la résolution est généralement bonne grâce au monochromateur : la forme des pics de diffraction est ainsi plus dépendante de la nature de l'échantillon. Les imperfections structurales sont plus facilement observables, mais la modélisation de l'élargissement est plus difficile : le profil des pics ne peut pas être correctement décrit par une fonction gaussienne.

Plusieurs fonctions de profil ont été proposées afin de tenter une modélisation correcte (Young et Wiles, 1982). Actuellement, on considère que la fonction la mieux adaptée est la fonction de Voigt normalisée, produit de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Cette fonction est difficile à calculer, et bien qu'elle soit présente dans la plupart des programmes de déconvolution de raies, on lui préfère souvent son approximation par la fonction pseudo-Voigt, beaucoup plus simple et conduisant à des résultats similaires.

Dans le cas de cette fonction, on remplace la convolution des fonctions gaussienne et lorentzienne par une somme pondérée de ces deux fonctions :

$$\Omega(\theta) = \eta L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) G(2\theta, H_G)$$

Avec :

$$G(2\theta, H_G) = \frac{2}{H_G} \frac{\ln 2}{\pi} \frac{1}{2} \exp\left(\frac{-4 \ln 2}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_h)^2\right)$$
$$L(2\theta, H_L) = \frac{2}{\pi H_L} \left[1 + \frac{4}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_h)^2\right]^{-1}$$

Les fonctions G et L sont les composantes gaussienne et lorentzienne de largeurs à mi-hauteur  $H_G$  et  $H_L$ . Ces deux valeurs possèdent des origines différentes : la première provient principalement de la fonction de résolution instrumentale, la seconde dépend de l'état microstructural de l'échantillon.

$\eta$  est le paramètre de mélange : il définit la forme du pic entre les limites gaussienne ( $\eta = 0$ ) et lorentzienne ( $\eta = 1$ ).  $\eta$  peut varier avec l'angle  $2\theta$ .

Dans la pratique, on peut souvent utiliser une largeur à mi-hauteur identique  $H = H_G = H_L$ . Les paramètres ajustables sont alors uniquement  $H$  et  $\eta$ .

Cependant, (Cox et al. 1984) ont montré que  $H_G$  et  $H_L$  varient en réalité différemment avec  $2\theta$ , du fait de l'évolution différente des élargissements d'origine instrumentale et d'échantillon. Une fonction représentative de l'évolution de la largeur des raies plus réaliste a ainsi été proposée par Thomson, Cox, Hastings (fonction TCH). Dans ce cadre de travail, on peut écrire :

$$H_G = [U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W + P / \cos^2 \theta]^2$$

Le dernier terme représente l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites (élargissement de Scherrer).

$$H_L = X \cdot \tan \theta + Y / \cos \theta$$

On donne dans le tableau suivant des valeurs typiques de ces paramètres pour différentes sources de rayonnement X :

Paramètre de résolution instrumentale	U	V	W	X	Y
Tube RX « de laboratoire » CuK $\alpha$	~0,0	~0,0	~0,002	~0,035	~0,0
Synchrotron	~0,001	~0,0	~0,001	~ 0,0	~0,0

La plupart du temps, U, V et Y sont ainsi proches de zéro : on peut simplifier les relations par  $H_G = \sqrt{W}$  et  $H_L = X \cdot \tan \theta$ . W est alors considéré comme une contribution géométrique de l'appareil (largeur de fente, profil de la source RX...), et X comme la contribution de la dispersion spectrale du rayonnement  $\Delta\lambda/\lambda$ .

### (iii) Contribution de l'échantillon

Lors de l'étude d'un diffractogramme expérimental, on constate fréquemment que les formes et largeurs de pics ne sont pas parfaitement en accord avec la fonction de résolution instrumentale qu'on peut mesurer à l'aide d'un échantillon de référence. Un élargissement supplémentaire peut avoir lieu, en raison de deux effets :

- Effet de la taille des cristallites

Un élargissement peut être dû à la taille finie des domaines de diffraction cohérents à l'intérieur des cristallites. Quand on est en présence de particules de petites tailles, l'hypothèse classique d'un réseau cristallin infini n'est plus valide, et les points du réseau réciproque ont une dimension non nulle qui varie contrairement à la taille moyenne des domaines cohérents. On parle alors d'élargissement de Scherrer. On peut montrer que l'élargissement  $\Delta(2\theta)$  dû à la taille des domaines cohérents varie en  $\frac{1}{\cos \theta}$ .

Une analyse plus poussée de cet élargissement donne la relation :

$$\beta = 2 \Delta(2\theta) = \frac{K \lambda}{T \cos \theta}$$

$T$  est la taille apparente du domaine de diffraction cohérente, mesurée dans la direction du vecteur de diffusion, perpendiculairement aux plans diffractants ( $hkl$ )

$\beta$  est la contribution de l'effet de taille à la largeur intégrale

$K$  est une constante sans dimension, voisine de 1, dépendant de la forme des cristallites, nommée constante de Scherrer.

- Effet des contraintes

Une modification des distances inter-réticulaires dans l'espace direct peut avoir lieu sous l'effet de variations locales des paramètres de maille. Les causes de ces variations sont multiples : distorsions cristallines générées par des contraintes externes, par des défauts cristallins, par des fluctuations locales de composition (solutions solides).

Afin de décrire les éventuelles variations de la distance inter-réticulaire  $d$ , on suppose qu'elle varie de façon équiprobable entre deux valeurs  $d-\Delta d$  et  $d+\Delta d$  puis on la quantifie par la quantité  $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$ . La constance de ce rapport implique que  $\varepsilon^* = \frac{\Delta d^*}{d^*}$  est également constante dans l'espace réciproque. L'effet des contraintes sur le réseau réciproque croît avec la distance à l'origine, donc avec l'ordre de la réflexion, contrairement à l'effet de taille

précédemment mentionné, indépendant de l'ordre de la réflexion : ces deux contributions sont ainsi différenciées.

Finalement, on peut quantifier l'effet des contraintes à partir de la loi de Bragg :

$$\Delta\lambda = 2\Delta d \sin\theta + 2d\Delta\sin\theta$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta\sin\theta}{\sin\theta} = 0$$

On a donc :  $\varepsilon = \frac{\Delta\theta}{\tan\theta}$  et  $\beta = 2 \Delta\theta = 4\varepsilon \tan\theta$  où  $\beta$  est la largeur intégrale due à l'effet des contraintes.

- Analyse par méthodes de profil total

Si plusieurs techniques ont été développées pour extraire de la forme des raies les informations portant sur la taille et la forme des cristallites, on décrira ici la méthode d'affinement du profil total du diffractogramme.

On a vu précédemment qu'à partir de la fonction TCH, des termes en  $\tan\theta$  et  $\frac{1}{\cos\theta}$  apparaissent. De plus, comme vu plus haut, on peut identifier ces termes aux expressions liées aux effets de tailles et de contraintes. Ainsi, on peut déduire les paramètres recherchés.

Les microdéformations (terme en  $\tan\theta$ ) peuvent affecter les termes gaussien et lorentzien du profil obtenu, et ont deux composantes :

$$\varepsilon_G = \frac{\pi}{1.8} [U^h - U^g]^{1/2}$$

$$\varepsilon_L = \frac{\pi}{1.8} [X^h - X^g]$$

Où  $h$  et  $g$  désignent la largeur totale et la contribution instrumentale. Cette contribution est obtenue à partir de l'affinement d'un échantillon de référence donnant un élargissement négligeable.

La taille des cristallites (terme en  $\frac{1}{\cos\theta}$ ) est obtenue à partir du second terme de la contribution lorentzienne à la largeur de raie :

$$T_L = \frac{180 K \lambda}{\pi Y}$$

Et/ou du terme de Scherrer de la composante gaussienne :

$$T_G = \frac{180 K \lambda}{\pi P}$$

#### AI-1.d Intensité des pics de diffraction

On obtient l'intensité d'un pic de diffraction  $I_{hkl}$  en intégrant le profil de diffraction pour chaque réflexion ( $hkl$ ). Cette intégration n'est simple que lorsqu'il n'existe aucun recouvrement entre certains pics voisins, ce qui est très rare. En effet, la plupart du temps, à l'exception des données de très haute résolution, les intensités sont obtenues par ajustement du profil.

L'équation donnant l'intensité des pics va alors dépendre de la géométrie de diffraction choisie. Dans le cadre de cette thèse, on a principalement utilisé la géométrie de *Bragg-Brentano* décrite plus haut. On a alors :

$$I_{hkl} = \frac{I_0 \lambda^3 l_s}{64 \pi R} \frac{1}{\mu} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{j_h}{V_c^2} Lp |F_h|^2$$

Avec :

$I_0$  l'intensité du rayonnement incident

$\lambda$  la longueur d'onde de la radiation utilisée

$l_s$  la hauteur de la fente du détecteur

$R$  la distance échantillon-détecteur

$\mu$  le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon

$e, m_e$  la charge et la masse de l'électron

$j_h$  la multiplicité de la réflexion  $h=(h,k,l)$

$V_c$  le volume de la maille

$Lp$  le facteur de Lorenz-polarisation

$F_h$  le facteur de structure pour la réflexion  $h$

Notons que cette équation n'est valable que pour un échantillon totalement absorbant.

Revenons sur les termes  $Lp$  et  $F_h$ .

Dans le cas des rayons X,  $Lp$  est une combinaison des facteurs de Lorentz et de polarisation, dépendante de la configuration de l'appareil de diffraction considéré. Ainsi, le cas d'un faisceau non polarisé, on a :  $Lp = (1 + \cos^2 2\theta_h) / (\sin^2 \theta_h \cdot \cos \theta_h)$

Si on utilise un monochromateur, on a cette fois :  $Lp = (1 + \cos^2 2\theta_M \cdot \cos^2 2\theta_h) / (\sin^2 \theta_h \cdot \cos \theta_h)$

$F_h$  est le facteur de structure pour la réflexion  $h$ . Il représente l'amplitude diffractée de la maille élémentaire de la structure.  $F_h = \sum_i f_i T_i \exp^{2i\pi h x_i}$

Avec

$x_i$  les coordonnées de l'atome  $i$  dans la maille

$h=(hkl)$  le vecteur de diffusion dans le réseau réciproque

$f_i$  le facteur de diffusion de l'atome  $i$ .

Ce dernier est défini par l'expression :  $f_i^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2$  où  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont les parties réelles et imaginaires du terme de dispersion anormale. Le terme  $f_0$  dépend quant à lui de l'angle de diffraction. Ses variations représentent la perte de cohérence de l'atome en tant que source de diffusion à mesure que l'angle augmente.

$T_i$  le facteur de déplacement atomique, d'origine thermique, mais résultant parfois aussi d'un désordre,  $T_i = \exp(-B_i \sin^2 \theta / \lambda^2) = \exp(-8\pi^2 U_i^2 \sin^2 \theta / \lambda^2)$  où  $B_i$  est le facteur de Debye-Waller pour l'atome  $i$  et  $U_i^2$  l'amplitude quadratique moyenne de vibration.

Dans la pratique, on regroupe fréquemment différents termes de l'équation donnant la valeur de l'intensité des pics, elle s'écrit alors sous sa forme condensée :

$$I_{hkl} = S \cdot j_h \cdot Lp \cdot |F_h|^2$$

Où  $S$  est un facteur d'échelle commun à l'ensemble des réflexions.

## AI-2 Affinement de profil avec contrainte de maille (mode Le Bail ou *profile matching*)

Cette méthode ne constitue pas à proprement parler un affinement de Rietveld. Néanmoins, elle a été employée dans le cadre de ce travail, du fait de la géométrie particulière du  $\mu$ -diffractomètre du C2RMF. De plus, elle sert souvent de point de départ avant la réalisation d'un affinement Rietveld.

Lors de l'utilisation de cette méthode, le profil global de diffraction est affiné sans référence à un modèle structural précis : les positions atomiques ne sont pas introduites comme paramètres de l'affinement. On modélise l'intensité observée à chaque pas du profil enregistré par une intensité calculée :

$$y_i^{obs} = y_{bi} + \sum_{k=k1}^{k2} I_k \Omega_{ik}$$

Où  $y_{bi}$  est l'intensité du fond continu au pas  $i$

$I_k$  est l'intensité intégrée du  $k^{\text{ième}}$  pic de diffraction contribuant au pas  $i$

$\Omega_{ik}$  décrit la contribution au point  $i$  du pic  $k$  centré à l'angle  $\theta_k$

Le programme d'affinement va alors minimiser la fonction résidu décrite plus haut.

Dans le cadre de cette méthode, la position des raies de diffraction est contrainte par les paramètres de la maille. En revanche, l'intensité de ces raies n'est pas fixée, puisque les contraintes structurales sont absentes (le contenu de la maille n'est pas précisé). Les intensités doivent donc être ajustées en même temps que l'ensemble des paramètres décrivant la fonction de résolution. La plupart du temps, on utilise une relation de type Caglioti ou TCH pour décrire la relation entre angle de diffraction et largeur de raies.

La principale limitation de cette méthode réside dans le chevauchement de certaines raies, ce qui induit des corrélations entre certains paramètres affinés. De plus, les intensités intégrées sont incluses dans l'affinement par moindres carrés : des instabilités de convergence peuvent avoir lieu.

Dans le cas d'une expérience de  $\mu$ -DRX menée sur l'appareil du C2RMF, les intensités des pics sont modulées par un facteur résultant essentiellement de l'orientation et de la rugosité de la surface, très difficile à modéliser : on ne peut pas introduire les positions des atomes au sein de la structure considérée, les intensités sont donc libres. On parle alors de méthode « profile matching », qui fournit une liste des intensités intégrées de l'ensemble des réflexions indépendantes. Cependant, de nombreuses réflexions possèdent des intensités erronées, par exemple du fait de l'existence d'orientations préférentielles des cristallites.

## AI-3 Affinement de Rietveld

L'affinement de Rietveld est une procédure d'analyse des diagrammes de diffraction (X ou neutrons), proposée par H. Rietveld en 1969 (Rietveld, 1969). Elle suppose une connaissance au moins approximative des phases cristallines en présence dans l'échantillon analysé. Cette méthode permet l'utilisation du fond continu, la séparation de pics se chevauchant, mais également l'utilisation de données obtenues aussi bien aux petits qu'aux grands angles.

### AI-3.a Principe

Contrairement à la plupart des méthodes d'analyse, l'affinement de Rietveld est fondé sur un algorithme qui ne considère pas seulement les intensités ou les surfaces individuelles des pics de Bragg. En effet, il ajuste l'ensemble du diagramme en utilisant l'ensemble de variables suivant :

- Caractéristiques instrumentales (courbe de résolution du diffractomètre)
- Paramètres structuraux des phases (groupes d'espace, paramètres de maille, coordonnées relatives des atomes, déplacements atomiques)
- Paramètres micro-structuraux des phases (taille, déformation des cristallites)

Si ces paramètres sont connus, on peut simuler un diffractogramme complet : l'algorithme tend alors à minimiser la différence entre les patrons réel et simulé, en se basant sur la méthode des moindres carrés. Les intensités des pics sont affinées en faisant légèrement varier la position des atomes, le taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique. Dans le cas où un atome est à sa place dans chaque maille de la structure, les taux d'occupation sont toujours de 1 : ce taux peut diminuer si un autre atome de nature similaire remplace occasionnellement certains autres (plus fréquent en milieux naturel) ou en cas d'occupation lacunaire. Les facteurs d'agitation thermique représentent les déplacements d'atomes par rapport à leur position moyenne en raison de la température.

### AI-3.b Aspects mathématiques

Chaque patron obtenu après diffraction existe sous une forme numérisée. Pour chaque position  $i$  du patron une intensité  $y_i$  lui est associée. Notons que  $i$  dépend de la méthode utilisée : il peut s'agir de la valeur  $2\theta$ , de la vitesse pour une expérience en temps de vol de type neutronique, de la longueur d'onde pour des mesures de diffraction enregistrées en dispersion d'énergie.

Le programme d'affinement consiste à minimiser le résidu, où la sommation porte sur l'ensemble des points du diagramme. L'intensité au point  $i$  est calculée en effectuant la somme du fond continu et des contributions de tous les pics se superposant en ce point :

$$y_i = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=k1}^{k2} j_{\Phi k} \cdot Lp_{\Phi k} \cdot O_{\Phi k} \cdot M |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k}$$

Où :

$y_{bi}$  est l'intensité du fond

$S_{\Phi}$  est le facteur d'échelle pour la phase  $\Phi$

$j_{\Phi k}$  est le facteur de multiplicité de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion

$Lp_{\Phi k}$  est le facteur de Lorentz-polarisation

$O_{\Phi k}$  est un facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle

$M$  est une fonction de correction de l'absorption et/ou de la microabsorption

$|F_{\Phi k}|$  est le facteur de structure (incluant les effets des déplacements atomiques)

$\Omega_{i\Phi k}$  décrit la fonction de profil des pics

La première somme porte sur toutes les phases présentes dans l'échantillon, la seconde sur toutes les réflexions voisines  $k1$  à  $k2$  qui contribuent au  $i^{\text{ème}}$  pas.

L'affinement consiste ainsi à minimiser l'expression, aussi appelée le résidu :

$$R = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$$

Où  $w_i$  est un coefficient indépendant du taux de comptage désignant le poids associé à l'intensité mesurée au ième pas de mesure,  $y_i^{obs}$  l'intensité observée au point  $i$ ,  $y_i^{calc}$  l'intensité calculée au point  $i$ .

On considère ainsi un diffractogramme comme un ensemble de profils, chacun associé à une position, une intensité, une largeur, une forme plus ou moins variable, et une surface proportionnelle à l'intensité de Bragg  $I_{hkl}$ .

### AI-3.c Analyse d'un diagramme de diffraction par la méthode de Rietveld

On a vu que le but d'un affinement de Rietveld était la minimisation du résidu  $R$ . Une procédure par moindres carrés va être utilisée, en utilisant soit l'algorithme de Newton-Raphson, soit celui de Levenberg-Marquardt.

#### (i) *Modélisation du fond continu*

L'intensité du fond continu est estimée soit

- Par interpolation linéaire entre des points pour lesquels il n'existe pas de contribution de pics.

- Par l'utilisation d'une fonction polynomiale du type  $y_{bi} = \sum_{l=0}^n B_l \left( \frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right)$

où  $B_l$  désigne plusieurs paramètres ajustables et BKPOS une origine définie par l'utilisateur et qui appartient à l'intervalle angulaire choisi dans l'affinement

- Par l'utilisation d'une série de Fourier de type :  $y_{bi} = \sum_{l=0}^n B_l \cos(l \cdot 2\theta_i)$

#### (ii) *Figures de mérite*

Plusieurs figures de mérite sont proposées lors d'un affinement Rietveld. Elles correspondent à des mesures du résidu, et s'expriment sous la forme de facteurs de reliabilité  $R$ . Elles sont représentatives de l'accord entre le modèle calculé au cours de l'affinement et les observations expérimentales.

La plupart du temps, on utilise les facteurs  $R$  de profil et de profil pondéré :

- $R$ -profile :  $Rp = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$
- $R$ -weighted-profile :  $Rwp = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i \cdot y_i^2} \right]^{1/2}$

Notons que le  $Rwp$  est plus sensible à la forme des pics (dominance de la fonction de profil) qu'aux paramètres structuraux.

Il est également fréquent de calculer le facteur «  $R$  de Bragg », afin d'établir la comparaison avec des résultats issus de la méthode « classique » d'affinement de structure par intensités intégrées. Ce facteur est un bon indicateur de l'accord entre le modèle structural choisi et les données enregistrées.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k}$$

Avec  $I_k$  l'intensité intégrée de la  $k$ ème réflexion calculée après l'affinement, en distribuant chaque intensité individuelle  $y^i$  entre les pics de Bragg qui y contribuent sur la base des intensités calculées  $I_{calc}$ .

On a la relation :  $I_k = \sum_k I_k^{calc} \Omega_{ik} \frac{y_i - y_{bi}}{y_{ci} - y_{bi}}$

Enfin, on peut également évaluer la qualité de l'affinement en utilisant :

$$\chi^2 = \frac{R}{N - P + C}$$

$$R_{exp} = \frac{Rwp}{\sqrt{\chi^2}}$$

Dans la formule du  $\chi^2$ ,

$N$  est le nombre de points de mesures

$P$  le nombre de paramètres affinés

$C$  le nombre de contraintes (s'il y en a)

Le « goodness of fit »  $\chi^2$  doit en théorie tendre vers 1 pour un affinement réussi.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BORDET P. (2014). Affinement de diagrammes de diffraction de poudres par la méthode de Rietveld. 23<sup>ème</sup> Formation Permanente : Diffraction par les matériaux polycristallins, 15-19 septembre 2014, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes.
- GRAVEREAU P. (2012) Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1.
- RIETVELD H. M. (1969). "Profile refinement method for nuclear and magnetic structures." *J. Appl. Crystallogr.* **2**: 65-71.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL J. (1993). "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction." *Physica B (Amsterdam)* **192**: 55-69.
- WALLEZ G. (2015). Cours de cristallographie. Chimie ParisTech, Paris

# Annexe III    DOMMAGES INDUITS PAR UN FAISCEAU DE PROTONS DANS LE BLANC DE PLOMB

## AIII-1    Contexte

### AIII-1.a    Généralités

Peu de travaux se sont penchés sur l'analyse directe de peintures par faisceau d'ions (*Ion Beam Analysis*, IBA). Ceci peut être lié à la perception selon laquelle le risque de dommages subis par les éléments fragiles composant une peinture (pigments, liants et vernis principalement) excède le gain potentiel d'informations : la XRF demeure généralement la méthode préférée, car considérée comme aussi sûre que la radiographie, tout en fournissant des résultats satisfaisants.

Cependant, l'analyse par faisceau d'ions (IBA) possède plusieurs caractéristiques qui la rendent très attractive pour l'étude des œuvres peintes (Neelmeijer, 2000):

- Une excellente efficacité de détection des éléments à partir du sodium par la spectroscopie PIXE (émission X induite par faisceau d'ions), même en faisceau extrait, ce qui est le cas à l'accélérateur AGLAE du C2RMF. Des éléments légers, comme le phosphore composant certains pigments tels que le noir d'os, et difficilement détectables en XRF peuvent ainsi être mis en évidence. Avec la spectroscopie nucléaire PIGE (émission gamma induite par faisceau d'ions), les éléments plus légers que le sodium peuvent être détectés.
- L'analyse est quantitative, avec une haute sensibilité (limite de détection (*LOD*) de l'ordre du  $\mu\text{g/g}$ ), ce qui permet la détection d'éléments traces.
- En utilisant un balayage magnétique du faisceau combiné à la translation de l'échantillon, il est possible de réaliser des cartographies en éléments sur de larges zones. De même, plusieurs méthodes, dont l'analyse PIXE différentielle (Brissaud,

1999) ont été développées afin d'obtenir des informations sur la stratigraphie des échantillons.

Pour toutes ces raisons, l'analyse IBA des œuvres peintes est envisagée depuis plusieurs années, et plusieurs développements ont été mis en œuvre. Cependant, l'utilisation de flux d'ions ou de photons produits par un accélérateur de particules peut induire des modifications dans les matériaux étudiés les plus fragiles, et demande donc la mise en place de stratégies d'atténuation des dommages (Bertrand, 2015).

Une étude récente fait l'inventaire des potentiels dommages occasionnés par faisceau d'ions au cours de l'analyse de matériaux du patrimoine (Zucchiati, 2012). Les auteurs ont étudiés les mécanismes d'endommagement survenant dans une large gamme de conditions d'irradiation : nature des ions (protons, hélium et ions plus lourds), énergies de 1 à 30 MeV, intensités de courant de 0,1 à 10 nA, diamètre de faisceau de 50  $\mu\text{m}$  à 1 mm, fluences entre  $10^{13}$  et  $10^{16}$  particules/cm<sup>2</sup>. Les régimes d'endommagement prévalant pour les différents ions à des vitesses différentes ont été considérés, de même que les effets de l'irradiation, incluant un noircissement par formation de centres colorés, l'élévation locale de la température de la cible, l'implantation d'ions incidents et même la pulvérisation d'atomes de la cible par faisceau d'ions lourds.

En 2015, l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (IAEA) a inscrit le thème du développement de stratégies de minimisation des dommages induits par particules chargées dans les matériaux du patrimoine comme un sujet d'intérêt majeur, encourageant ainsi l'étude approfondie des mécanismes d'endommagement de ces matériaux.

#### AIII-1.b Le cas du blanc de plomb

Comme cela a été montré dans le cadre de notre étude, le blanc de plomb est omniprésent au sein des peintures de chevalet. Ceci nous a incité à nous pencher sur sa sensibilité à une irradiation par protons H<sup>+</sup>, particules chargées le plus souvent utilisées pour l'étude des matériaux du patrimoine (Calligaro, 2014).

Plusieurs études ont été menées sur les dommages d'irradiation induits dans les pigments blancs. En effet, les marques d'altération sont nettement visibles sur ce type de

matériaux, facilitant ainsi l'analyse des zones irradiées. J. Absil a étudié les effets d'une irradiation de fluence  $10^{15}$  protons/cm<sup>2</sup> d'une phase carbonate de plomb hydratée. Cette étude a été la première à mettre en évidence un noircissement du pigment sous l'influence du faisceau de particules chargées. Des études DRX et Raman n'ont pas révélé de modifications structurales ou moléculaires dans la zone endommagée (Absil, 2002).

Plus tard, O. Enguita s'est intéressé spécifiquement à la phase cérusite (Enguita, 2004). En plus de l'endommagement de la phase minérale (noircissement), un phénomène d'ionoluminescence de la cérusite a été reporté. L'endommagement subit par la phase minérale a été attribué à la création de pièges à électrons au cours de l'irradiation. Cette hypothèse est soutenue par la réversibilité de la marque sous illumination UV ou chauffage modéré.

Enfin, L. Beck a récemment étendu l'étude des dommages d'irradiation à d'autres pigments blancs tels que le blanc de titane TiO<sub>2</sub>, la calcite CaCO<sub>3</sub>, le gypse CaSO<sub>4</sub>, le sulfate de plomb PbSO<sub>4</sub>, le lithopone BaSO<sub>4</sub> et ZnS, mais également à la phase hydrocérusite (Beck, 2013). La première conclusion de cette étude est que l'hydrocérusite est la plus sensible des phases considérées. Ces irradiations ont été effectuées à très forte fluence ( $2 \cdot 10^{17}$  protons/cm<sup>2</sup>), avec un diamètre de faisceau de 50 μm. Des modifications structurales ont alors été mise en évidence : réduction des bandes d'élongation C-O à la longueur d'onde de 1050 cm<sup>-1</sup> du spectre Raman, et plusieurs modifications du spectre XPS des niveaux 1s du carbone et de l'oxygène.

Ces études ont démontré que l'ensemble des pigments blancs n'est pas affecté de la même manière par une irradiation par protons : le blanc de plomb est le plus sensible d'entre eux. Bien que l'endommagement subit par ce pigment dépende fortement de l'intensité du faisceau, il nous a semblé nécessaire d'étudier cet endommagement sous des conditions réalistes qui correspondent à celles utilisées lors de l'analyse d'objets du patrimoine. Parmi les différentes méthodes IBA, le PIXE est celle qui demande le faisceau le moins intense (intensité inférieure à 1 nA). Notons que lorsqu'on considère les dommages induits par faisceau d'ions, la grandeur physique pertinente est la fluence exprimée en protons/cm<sup>2</sup> ou en μC/cm<sup>2</sup> : au cours de notre étude, trois régimes de fluence ont été considérés, faible (< 10 μC/cm<sup>2</sup>), intermédiaire (entre 10 et 40 μC/cm<sup>2</sup>) et fort (> 40 μC/cm<sup>2</sup>). Bien que ces valeurs

paraissent élevées, elles correspondent en réalité à des intensités modérées dans le cas d'une irradiation par un faisceau de taille millimétrique (une fluence de  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  correspond pour un faisceau de  $1 \text{ mm}^2$  à une irradiation de  $1 \text{ nA}$  pendant  $100 \text{ sec.}$ )

### **AIII-2 Conditions expérimentales et résultats**

Dans un premier temps, avant de nous pencher sur un système plus complexe, et plus représentatif d'une couche de peinture, nous nous sommes intéressés aux dommages induits dans le pigment blanc de plomb considéré indépendamment du liant.

#### **AIII-2.a Phases cristallines du blanc de plomb**

Afin de tester la sensibilité des deux phases constitutives du blanc de plomb, nous avons réalisé des pastilles de cérusite et d'hydrocérusite pures. Les phases sont issues des synthèses en milieu aqueux décrites au chapitre III de notre travail. Nous avons considéré deux morphologies pour chaque phase, immédiatement après la synthèse ( $\text{HC}, \text{C}_{\text{chem}}$ ) et après 90 jours de maturation ( $\text{HC}_{\text{chem}}(\text{Mat90}), \text{C}_{\text{chem}}(\text{Mat90})$ ). Comme indiqué dans le chapitre III de notre travail, cette maturation a pour effet une croissance des cristallites.

Les irradiations ont eu lieu sur l'accélérateur AGLAE, en utilisant le système de scan NewAGLAE, qui permet d'obtenir une répartition homogène de la charge de faisceau sur une surface choisie. Dans le cas étudié, des zones de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  ont été irradiées, afin de permettre des mesures de spectro-colorimétrie.

La modification visuelle a été évaluée à partir de la moyenne Euclidienne  $\Delta E$  de l'écart entre les coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$ .

Dans le système CIE, introduit pour rendre compte de la perception de l'œil humain, une à deux unités correspondent à la plus petite variation que l'œil permet de distinguer. Comme on peut le voir dans le tableau AIII.1, une irradiation d'énergie  $3 \text{ MeV}$  avec une fluence élevée ( $380 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) a induit un changement visuel comparable dans  $\text{HC}_{\text{chem}}$  ( $\Delta E = 16,6$ ) et dans  $\text{C}_{\text{chem}}$  ( $\Delta E = 16,9$ ). Cependant, la phase  $\text{HC}_{\text{chem}}(\text{Mat90})$ , obtenue après maturation des cristallites s'est révélée plus sensible que  $\text{HC}_{\text{chem}}$  et que  $\text{C}_{\text{chem}}(\text{Mat90})$ . Aucune modification moléculaire ou structurelle n'a pu être mise en évidence par spectroscopie Raman ou par DRX (Fig. AIII.1).

	Avant irradiation			Après irradiation à 380 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
C <sub>chem</sub>	96,0	-1,8	3,6	88,4	-0,6	18,6
C <sub>chem</sub> (Mat90)	95,8	-1,0	7,0	92,5	-1,3	16,0
HC <sub>chem</sub>	93,8	-2,3	6,0	85,4	-0,6	20,2
HC <sub>chem</sub> (Mat90)	94,1	-0,4	7,4	61,3	1,3	11,8

Tableau III-1: Coordonnées  $L^*a^*b^*$  mesurées sur les deux phases C et HC à deux morphologies de cristallites différentes, avant et après irradiation.

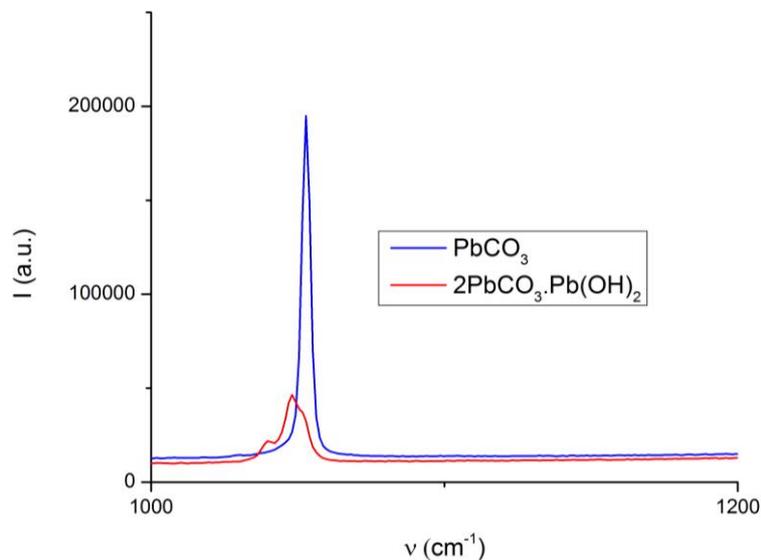


Figure AIII-1 : Zoom du spectre Raman des deux phases C et HC montrant le mode  $T_{1g}$  de la cérusite et de l'hydrocérusite.

Afin d'obtenir des informations sur la nature des défauts potentiellement créés par l'irradiation, les phases irradiées ont été analysées par spectroscopie RPE en bandes X (9,5 GHz) et Q (34 GHz). Nous n'exposerons pas ici tous les résultats, dont l'exploitation est en cours. À titre d'exemple, la figure AIII.2 montre le spectre RPE en bande Q de la cérusite C<sub>chem</sub>.

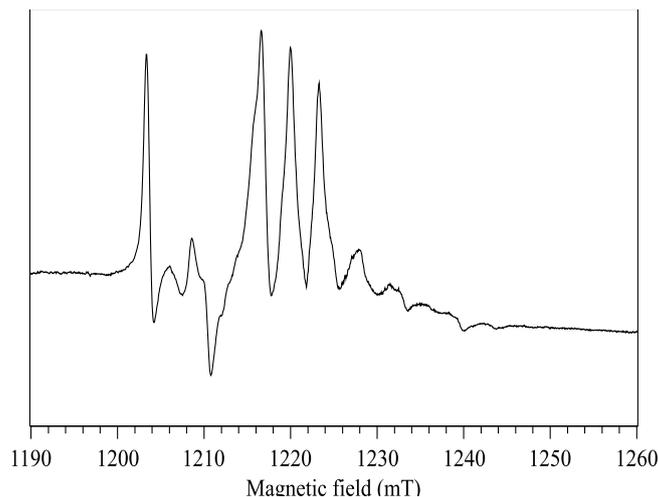


Figure AIII-2 : Spectre RPE à 35 GHz (bande Q) de la cérusite  $C_{chem}$  après irradiation par un faisceau de protons de 3 MeV ( $380 \text{ mC/cm}^2$ ).

On constate que le spectre RPE de la cérusite irradiée présente une structure très particulière, indiquant la présence de deux défauts moléculaires paramagnétiques stables créés lors de l'irradiation.

Les simulations sont actuellement en cours, mais on peut conclure dès à présent que le massif de raies situé entre 1215 mT et 1245 mT résulte d'un défaut moléculaire  $\text{NO}_3^{2-}$ . Cette espèce est due à une impureté  $\text{NO}_3^-$  en site carbonate ayant piégé un électron créé par l'irradiation. En effet, l'ion nitrate possède une charge positive comparée à celle d'un ion carbonate du réseau, et constitue donc un piège à électron. La simulation (effectuée par Laurent Binet) révèle également une interaction avec le spin  $I=1/2$  de l'isotope  $^{207}\text{Pb}$  du plomb. La structure en massifs de 3 raies est la signature du couplage hyperfin de l'électron piégé avec l'isotope majoritaire  $^{14}\text{N}$  de l'azote, qui possède un spin nucléaire  $I=1$  (d'où  $2I+1=3$  raies). Cette espèce paramagnétique est certainement due à des impuretés  $\text{NO}_3^-$  (probablement à des quantités de l'ordre de 0,1 %) introduites lors de la synthèse par coprécipitation en phase aqueuse, et serait donc spécifique de la voie de synthèse. Cette hypothèse devra être testée en étudiant des cérusites synthétisées par d'autres voies, en particulier la corrosion du plomb.

Le signal RPE localisé entre 1200 et 1215 mT est en cours de simulation, mais les premières tentatives montrent qu'il est très probablement dû à un électron ou un trou électronique piégé sur un ion carbonate, donnant dans le 1<sup>er</sup> cas (électron piégé) un ion  $\text{CO}_3^{3-}$

et dans le 2<sup>ème</sup> cas (trou piégé) un ion  $\text{CO}_3^-$ . C'est l'étude détaillée des facteurs  $g$  de l'espèce qui permettra de trancher entre les deux hypothèses. Le plus intrigant est la structure en deux raies du massif principal (vers 1203 et 1210 mT). Cet éclatement semble montrer que l'espèce paramagnétique présente une interaction hyperfine importante avec un noyau à spin  $I=1/2$ , qui ne peut être qu'un hydrogène  $\text{H}^+$ . Dans ce cas, l'espèce paramagnétique serait une espèce ionique  $\text{HCO}_3^{2-}$  ou une espèce neutre  $\text{HCO}_3$ , provenant respectivement du piégeage d'un électron ou d'un trou par une espèce  $\text{HCO}_3^-$  en site carbonate. À notre connaissance seule la première espèce est connue dans la littérature. L'interprétation définitive nécessite l'obtention d'une très bonne simulation du spectre.

En revanche, ces espèces paramagnétiques ne sont pas observées dans le cas de l'hydrocérusite, à part une quantité infime de la 2<sup>ème</sup> espèce ( $\text{HCO}_3^{n-}$ ), 100 à 1000 fois moins abondante que dans la cérusite irradiée dans les mêmes conditions. La cérusite et l'hydrocérusite ayant été élaborés par la même méthode de synthèse en voie aqueuse, on devrait s'attendre à observer les mêmes espèces paramagnétiques. On peut donc supposer que les défauts paramagnétiques créés par irradiation sont instables dans l'hydrocérusite tandis qu'ils sont stables dans la cérusite. Ce serait alors la recombinaison non radiative des défauts créés par irradiation dans l'hydrocérusite qui induirait un déplacement atomique responsable de la dégradation de cette phase. Les ions  $\text{OH}^-$  de l'hydrocérusite (absents dans la cérusite) pourraient être à l'origine de cette instabilité.

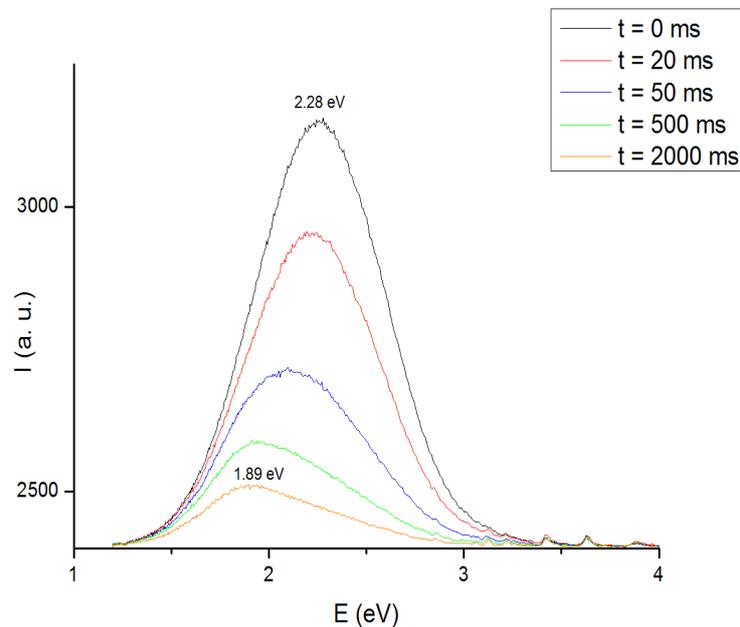
#### AIII-2.b Ionoluminescence

Au cours des irradiations des phases constitutives du blanc de plomb, nous avons également détecté une ionoluminescence intense de la cérusite, mais aucune luminescence dans le domaine visible n'est détectée pour l'hydrocérusite.

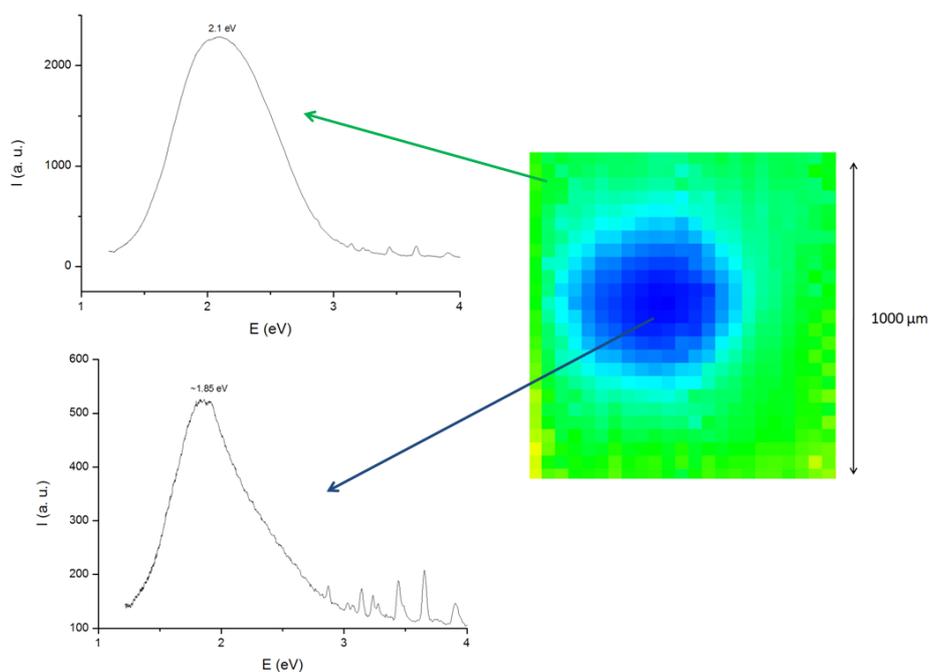
Cette ionoluminescence de la cérusite a été enregistrée sous forme de cartographie (chaque pixel contient, en plus des spectres de rayons X enregistrés par les détecteurs PIXE, le spectre de luminescence) par un montage récemment implémenté sur l'accélérateur AGLAE, basé sur la collection du signal lumineux par une fibre optique connectée à un spectromètre Ocean Optics QE65000 (Pichon, 2014).

Dans un premier temps, un unique pointé d'analyse a été réalisé pendant un temps  $t = 30$  sec, et l'ionoluminescence a été suivie en fonction du temps, avec un spectre de luminescence enregistré toutes les 10 msec (Fig. AIII.3). Après cette irradiation prolongée, le point d'analyse présentait une marque sombre d'endommagement.

Dans un second temps, une cartographie de luminescence de dimensions  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  a été réalisée autour de ce point d'analyse. Cette fois, le faisceau de protons ne passe que quelques msec par pixel. Il est alors possible d'extraire l'ionoluminescence moyenne dans les deux zones considérées, irradiées pendant un temps long et irradiées pendant un temps très court (Fig. AIII.4).



*Figure AIII-3 : Ionoluminescence de la phase cérusite enregistrée à différents temps d'irradiation. On observe que l'émission initialement centrée à 2.28 eV se décale progressivement vers les énergies plus basses (centrée sur 1.89 eV après 2000 ms d'irradiation)*



*Figure AIII-4 : Ionoluminescence moyenne enregistrée sur deux zones d'une pastille de cérusite. Le spectre (a) correspond à l'ionoluminescence d'une zone ayant subi un passage unique et rapide du faisceau d'ion. Le spectre (b) correspond à la zone ponctuelle irradiée pendant deux secondes décrites en Fig. AIII.3.*

Cette étude préliminaire d'ionoluminescence révèle une évolution de l'émission induite par l'irradiation dans le temps. À des temps d'irradiation très courts, c'est la luminescence « naturelle » du matériau qui est observée (celle étudiée par photoluminescence). Au fur et à mesure de la création de défauts au cours de l'irradiation, la modification de l'état de charge des défauts originels (détectés par RPE) tue cette luminescence, et seule une luminescence résiduelle stable est observée à 1,89 eV, probablement due à des traces d'ions  $Mn^{2+}$  en sites  $Pb^{2+}$ . La cartographie d'ionoluminescence (Fig. AIII.4) montre bien la trace laissée par le faisceau d'ions.

Notons enfin que des expériences complémentaires et de XPS sont également en cours, afin de préciser la nature des modifications engendrées dans le blanc de plomb par l'irradiation. De plus, une étude de spectroscopie Raman in-situ couplée à l'irradiation est prévue.

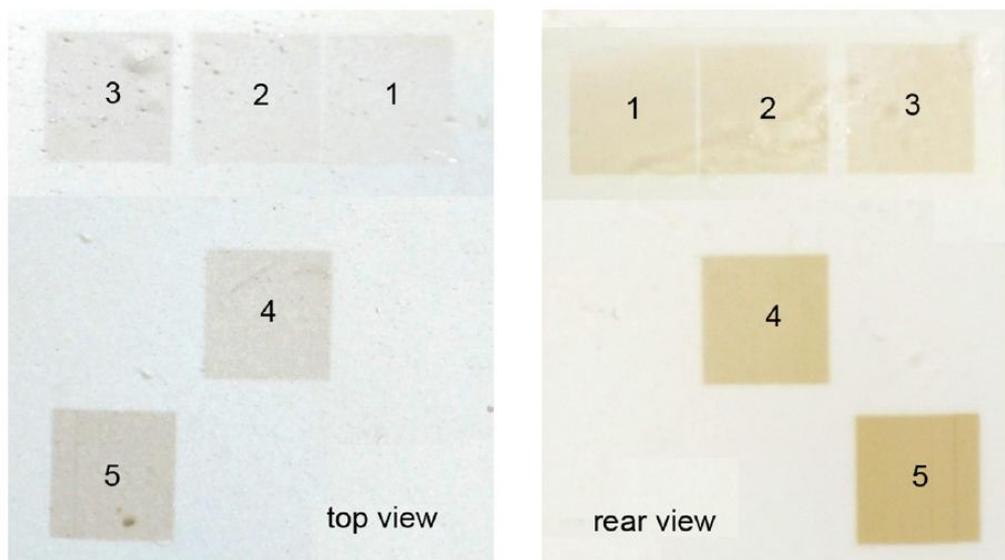
#### AIII-2.c Couches de peinture modèles

Des échantillons représentatifs d'une couche de peinture classique ont été réalisés à partir d'un pigment blanc de plomb en poudre, de ratio HC:C = 70:30 w%, mélangé à un liant

organique huile de lin (sans siccatif) dans des proportions utilisées en peinture de chevalet (20:1 w%). Des couches d'épaisseur 120  $\mu\text{m}$  ont été étalées sur des lames de verre à l'aide d'un étaleur (modèle Erichsen GmbH 360-13). Cette épaisseur correspond à la profondeur de pénétration des protons jusqu'à une énergie de 4 MeV dans une matrice [blanc de plomb + liant]

Des irradiations réalisées à 2, 3 et 4 MeV, à une fluence de 5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ont induit des marques colorées similaires, ce qui tend à indiquer que les dommages ne peuvent pas être évités en utilisant des énergies de faisceau différentes. À partir de clichés photographiques de la face arrière des lames de verre, il a été noté que le maximum de dégât est atteint au maximum de la profondeur de pénétration des protons (pic de Bragg) : l'endommagement par faisceau d'ion subit par une couche de peinture est donc en réalité plus important en profondeur qu'à la surface.

L'effet d'irradiations de fluences faibles (comprise entre 1,25 et 40  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) à 3 MeV a ensuite été étudié. L'image des zones irradiées est visible sur la Fig. AIII.5, et l'évolution des coordonnées  $L^*a^*b^*$  correspondantes est tracée sur la Fig. AIII.6.



*Figure AIII-5 : Photographie des zones irradiées à différentes fluences sur une couche de blanc de plomb. A gauche, vue de dessus (top view), à droite, vue de dessous (rear view). On constate que les dommages sont plus prononcés en profondeur (pic de Bragg). Les zones correspondent aux fluences suivantes : 1 : 2,5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ; 2 : 5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ; 3 : 10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ; 4 : 20  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  ; 5 : 40  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . La zone irradiée à 1.25  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  est quasi-invisible et donc non photographiée sur cette image.*

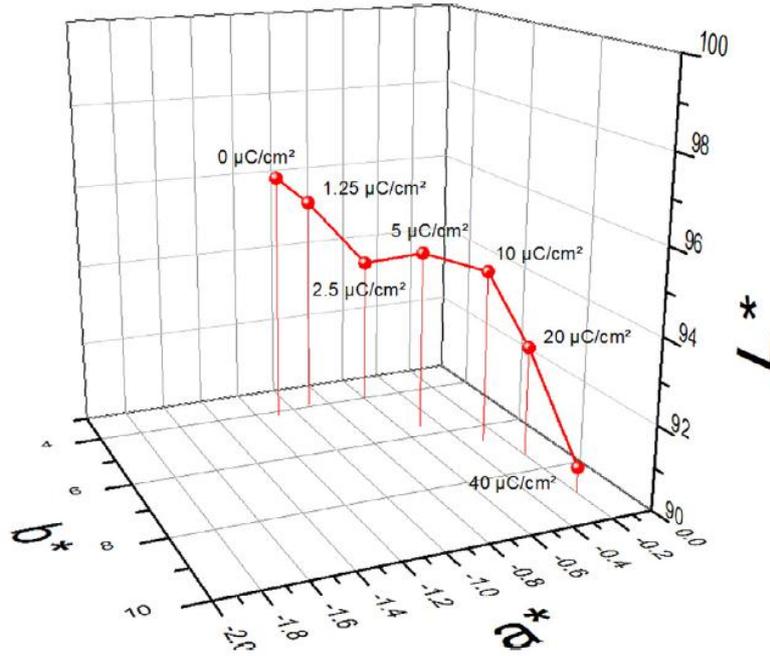


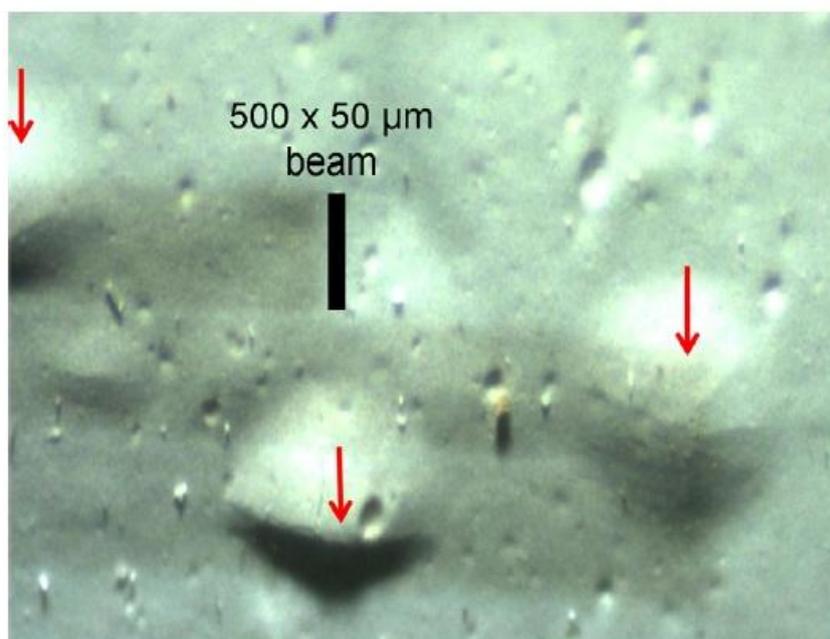
Figure AIII-6 : Évolution des coordonnées  $L^*a^*b^*$  mesurées sur les différentes zones irradiées de la couche de blanc de plomb photographiée en Fig. AIII.5.

Pour la fluence la plus faible ( $1,25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), aucune modification optique n'a été observée. Un faible changement colorimétrique a été détecté à  $2,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (zone #1 sur la Fig.AIII.5 et dans le tableau AIII.2). Les valeurs  $L^*a^*b^*$  mesurées correspondent à une combinaison de noircissement (décroissante de la composante  $L^*$ ) et d'un décalage de teinte vers le jaune (augmentation de la composante  $b^*$ ). Notons que la marque brune induite dans ces couches de peinture modèle apparait nettement plus sombre que sur les phases cristallines seules (pastilles de HC et C). Cette sensibilité accrue est attribuée à la présence d'huile de lin.

Zone sur la Fig. AIII.5	1	2	3	4	5
Fluence ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	2,5	5,4	10,8	21,6	43,5
Courant moyen (nA)	0,5	0,4	1,0	1,7	4,3
$\Delta E$ par rapport à une zone non irradiée	1,6	2,3	3,2	6,0	7,4

Tableau AIII-2 : Correspondance des zones irradiées de la Fig. AIII.5 et des paramètres fluence, courant moyen et variation colorimétrique par rapport à une zone non irradiée.

Bien qu'une décoloration relative des marques a été observée au cours du temps, celles induites à des fluences supérieures à  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  sont toujours visibles 2 ans après l'irradiation. Une autre observation importante est l'apparition de bulles, quelques dixièmes de seconde après le passage du faisceau de protons sur la surface de la couche de peinture (Fig. AIII.7). Cette déformation de la surface est attribuée à un dégagement de gaz, résultant de la décomposition du liant organique, probablement dû à un phénomène de radiolyse, renforcé par le fait que la lame de verre empêche l'échappement du gaz par l'arrière de la couche.



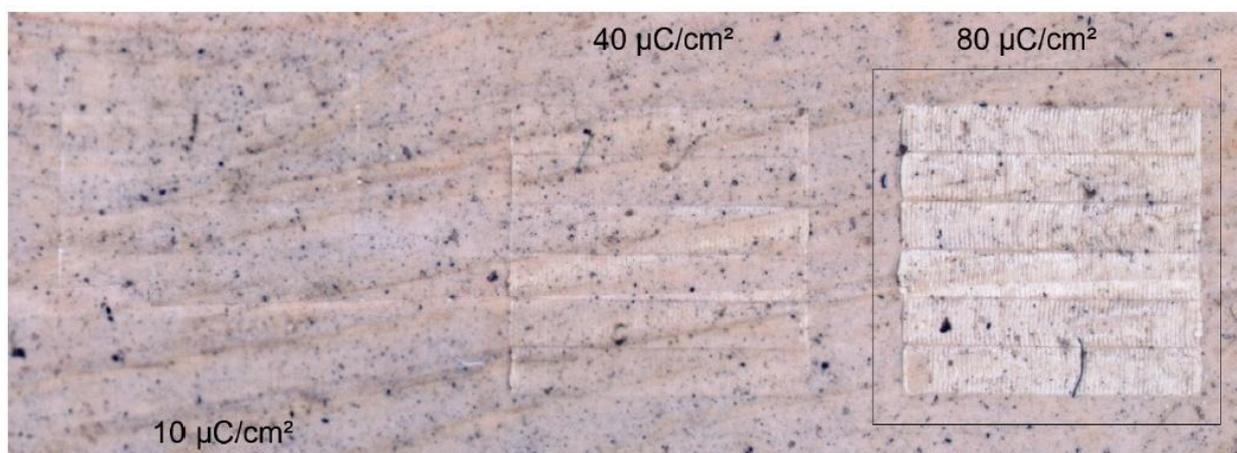
*Figure AIII-7 : Apparition de cloques (flèches rouges) dans la couche de blanc de plomb au passage du faisceau de  $500 \times 50 \mu\text{m}$ .*

Les résultats montrent que si le blanc de plomb est un pigment très sensible aux faisceaux d'ions, le liant organique est encore plus sensible.

#### AIII-2.d Couches de peinture anciennes

Des tests de dommages ont été menés sur un portrait daté du XIX<sup>ème</sup> s., acquis par le C2RMF pour être utilisé lors de tests d'irradiation. L'objectif était de s'intéresser au comportement d'une couche de peinture vieillie (et donc sèche) à base de blanc de plomb. En effet, une telle couche peut différer des éprouvettes décrites plus haut : le séchage d'un mélange [pigment + liant] peut continuer sur plusieurs années à dizaines d'années. Une zone particulièrement riche en blanc de plomb du portrait (carnation) a été irradiée sous trois

fluences : 10, 40 et 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Pour la valeur la plus faible, aucune variation de couleur ou modification physique de la surface peinte n'a été observée. A des fluences plus hautes (40 et 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), des déformations se présentant sous forme de boursouflures se sont développées après le passage du faisceau (Fig. AIII.8). Ces déformations ne sont pas exactement identiques à celles observées sur les couches modèles. La hauteur des protusions varie de 20  $\mu\text{m}$  pour une fluence de 40  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  à 80  $\mu\text{m}$  pour une fluence de 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (Fig. AIII.9.a). Comme visible sur la micro-photographie de la coupe réalisée dans la zone irradiée à 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , le gonflement de la couche est dû à la formation de bulles microscopiques, probablement via le même mécanisme que celui des échantillons modèles, qui transforme la couche compacte de blanc de plomb en un matériau à l'aspect de mousse, accompagné d'une expansion volumique (Fig. AIII.9.b).



*Figure AIII-8 : Photographie des zones irradiées aux fluences de 10, 40, 80  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  sur une couche de blanc de plomb d'un tableau du XIX<sup>ème</sup> s. Aux fortes fluences, un blanchiment de la couche est observé.*

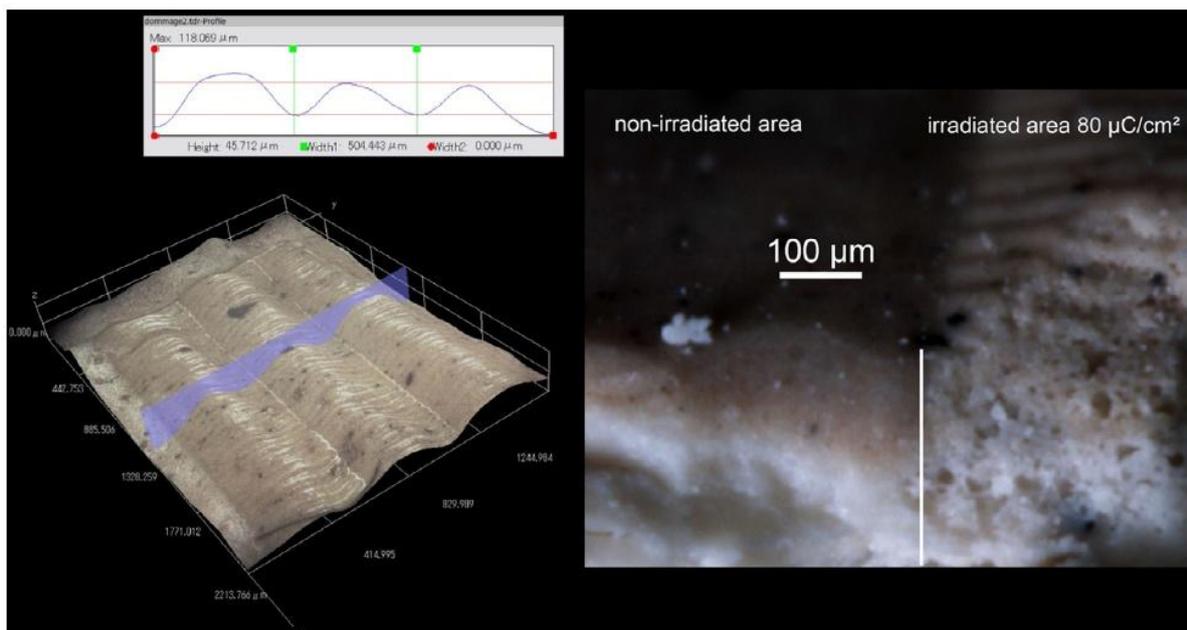


Figure AIII-9 : (a) : Mesure de la hauteur des protusions de la zone irradiée à une fluence de  $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  visible en Fig. AIII.8. (b) : Micro-photographie de la zone irradiée comparée à une zone non irradiée. On observe la formation de micro-bulles.

De manière surprenante, tandis que les couches modèles ont développé un brunissement sous le faisceau, les zones irradiées de la peinture ancienne ont tendance à blanchir. Ce blanchiment pourrait trouver son origine dans les modifications des propriétés optiques du liant ou du vernis recouvrant la couche de peinture.

Quoiqu'il en soit, ces mesures confirment que l'altération des composants organiques d'une couche de peinture (vernis, liant) est probablement le problème le plus important lors de l'analyse d'une œuvre peinte par PIXE. Enfin, il semble que la peinture ancienne analysée soit moins sensible au faisceau de particules que des couches de peinture « fraîches » : l'altération ne survient qu'à des fluences supérieures à  $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  contre seulement  $1,25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABSIL J., GARNIR H. P., STRIVAY D., OGER C. and WEBER G. (2002). "Study of color centers induced by PIXE irradiation." Nucl. Inst. and Meth. B 198(2): 90-97.
- BECK L., GUTIÉRREZ P. C., MISERQUE F. and THOMÉ L. (2013). "Proton beam modification of lead white pigments." Nucl. Inst. and Meth. B 307(0): 20-24.
- BERTRAND L., Schoder S., Anglos D., Breese M.B.H., Janssens K., Moini M. and Simon A. (2015). "Mitigation strategies for radiation damage in the analysis of ancient materials" Trends in Anal. Chem. 66: 128-145.
- BRISSAUD I., GUILLO A., LAGARDE G., MIDY P., CALLIGARO T. and SALOMON J. (1999). "Determination of the sequence and thicknesses of multilayers in an easel painting." Nucl. Inst. and Meth. B 155(4): 447-451.
- CALLIGARO T. and DRAN J.-C. (2014) Art and Archaeology applications *in* Ion Beam Analysis, Principles and Applications, Taylor & Francis
- CALLIGARO T., GONZALEZ V. and PICHON L. (2015). "PIXE analysis of historical paintings : Is the gain worth the risk ?" Nucl. Inst. and Meth. B 363: 135-143.
- ENGUITA O., CALDERON T., FERNANDEZ-JIMENEZ M.T., BENEITEZ P., MILLAN A. and GARCIA G. (2004). "Damage induced by proton irradiation in carbonate based natural painting pigments." Nucl. Inst. and Meth. B 219: 53-56.
- NEELMEIJER C., BRISSAUD I., CALLIGARO T., DEMORTIER G., HAUTOJARVI A., MADER M., MARTINOT L., SCHREINER M., TUURNALA T. and WEBER G. (2000). "Paintings - a challenge for XRF and PIXE analysis." X-Ray Spectrom. 29(1): 101-110.
- PICHON L. CALLIGARO T., GONZALEZ V., LEMASSON Q., MOIGNARD B. and PACHECO C. (2014). "Implementation of ionoluminescence in the AGLAE scanning external microprobe" Nucl. Inst. and Meth. B 348: 68-72.

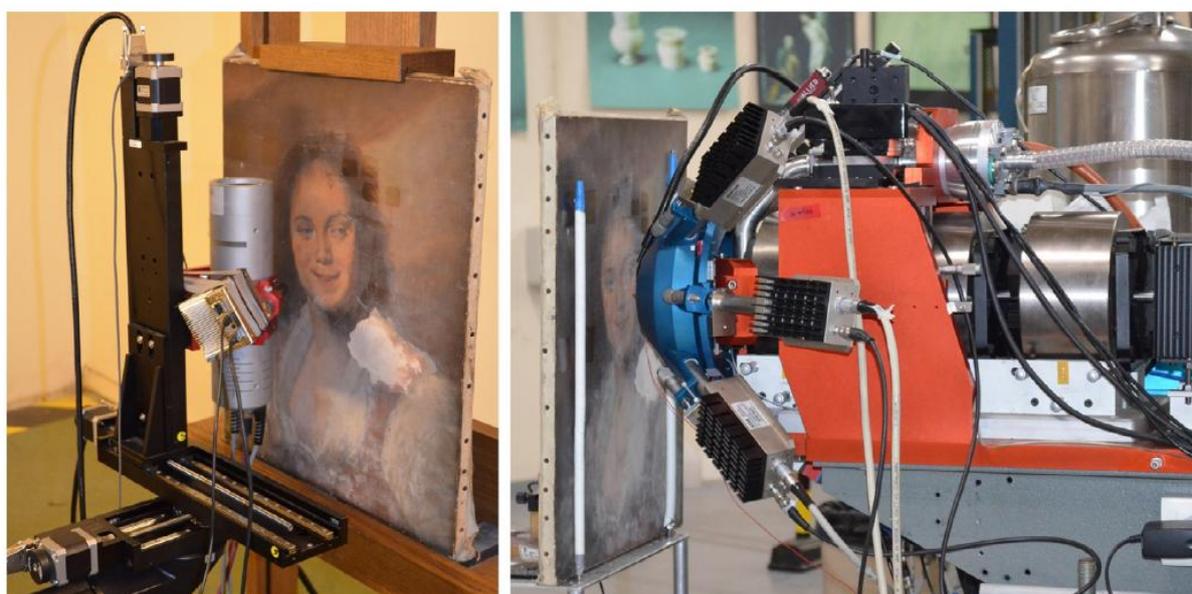
## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

ZUCCHIATTI A. and AGULLO-LOPEZ F. (2012). "Potential consequences of ion beam analysis on objects from our cultural heritage: An appraisal" Nucl. Inst. and Meth. B 278: 106-114.

# Annexe IV    VERS UNE IMAGERIE DES PEINTURES DE CHEVALET PAR ANALYSE FAISCEAU D'IONS

## AIV-1    Capacités comparées du PIXE et de la XRF

Dans le but d'évaluer les capacités de la technique de cartographie PIXE pour l'analyse d'œuvres peintes, une zone importante d'une copie non attribuée datée du XIX<sup>ème</sup> s. de *La Bohémienne*, de Frans Hals (c. 1581-1666) a été scannée au C2RMF en MA-XRF et en PIXE (Fig. AIV.1)



*Figure AIV-1 : La Bohémienne en cours de scan 2D-XRF (gauche) et PIXE à l'accélérateur AGLAE (droite)*

L'imagerie élémentaire par PIXE a été menée en utilisant le système développé sur l'accélérateur AGLAE, qui permet de cartographier des zones jusqu'à 200 x 200 mm<sup>2</sup>, à haute résolution et en un unique passage du faisceau sur la surface de l'objet (Pichon, 2014). La zone choisie inclue le visage (carnations), principalement peint à partir de blanc de plomb, et donc potentiellement très sensible aux dommages induits par faisceau d'ions.

Les conditions expérimentales suivantes ont été fixées : protons d'énergie 3 MeV, intensité de courant de 5 nA, taille de pixel de 0,2 mm, 700 x 250 pixels, temps par pixel de 0.04 sec. La charge intégrée totale est de 35  $\mu\text{C}$ , correspondant à une fluence de 0,5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , donc 20 fois inférieure à la valeur démontrée sûre pour les couches de peinture de la peinture ancienne précédemment testée. Les spectres PIXE ont été enregistrés via trois détecteurs SDD de 50  $\text{mm}^2$ , placés à une distance de la cible de 20 mm, équipés de filtres de 100  $\mu\text{m}$  de béryllium, avec un taux de comptage moyen de  $1,5 \times 10^5$  coups/sec (trois fois  $5 \times 10^4$  coups/sec).

La même zone de la peinture a été scannée par MA-XRF à l'aide du prototype développé au C2RMF et décrit dans le chapitre IV de notre travail. Les conditions suivantes ont été fixées : tube de Mo, 40 kV, 1 mA, diamètre de faisceau de 0,7 mm, 200 x 70 pixels, taille de pixel de 0,7 mm, temps par pixel de 0,5 sec. Les spectres XRF ont été collectés par un unique détecteur SDD de 25  $\text{mm}^2$ , à une distance de la cible de 15 mm, avec un taux de comptage moyen de  $4 \times 10^4$  coups/sec. Il est important de noter que la durée totale de l'analyse pour le PIXE et la XRF était identique : 2 h.

La comparaison de deux spectres obtenus respectivement par XRF et PIXE (Fig. AIV.2) montre que, même en tenant compte de la statistique améliorée du PIXE provenant de l'utilisation combinée de trois détecteurs, la balance penche nettement en faveur du PIXE quant à la détection des éléments dont les pics d'énergie sont situés en dessous de 8 keV.

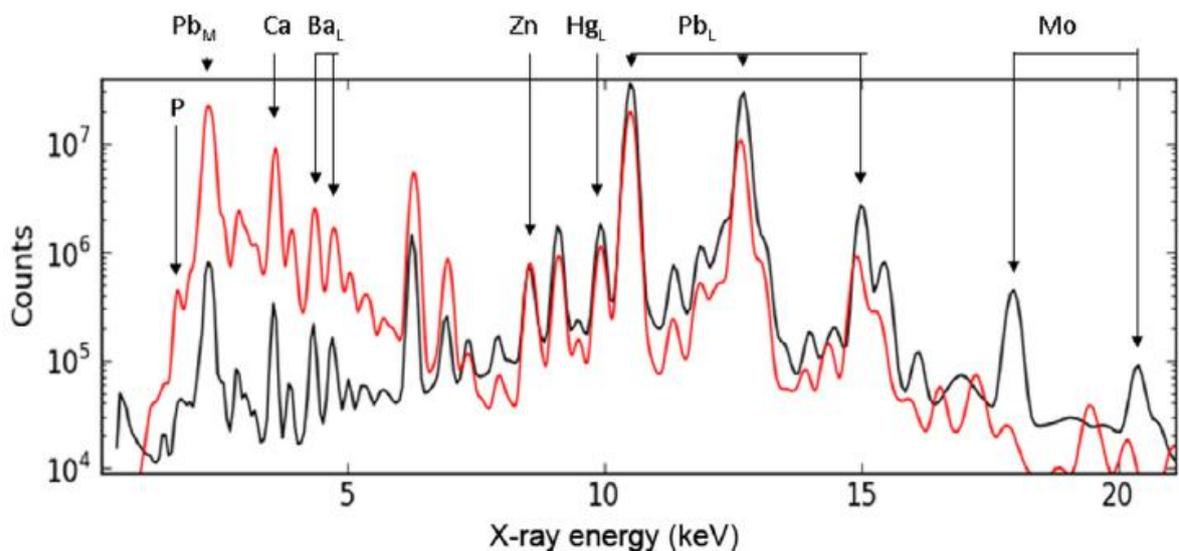


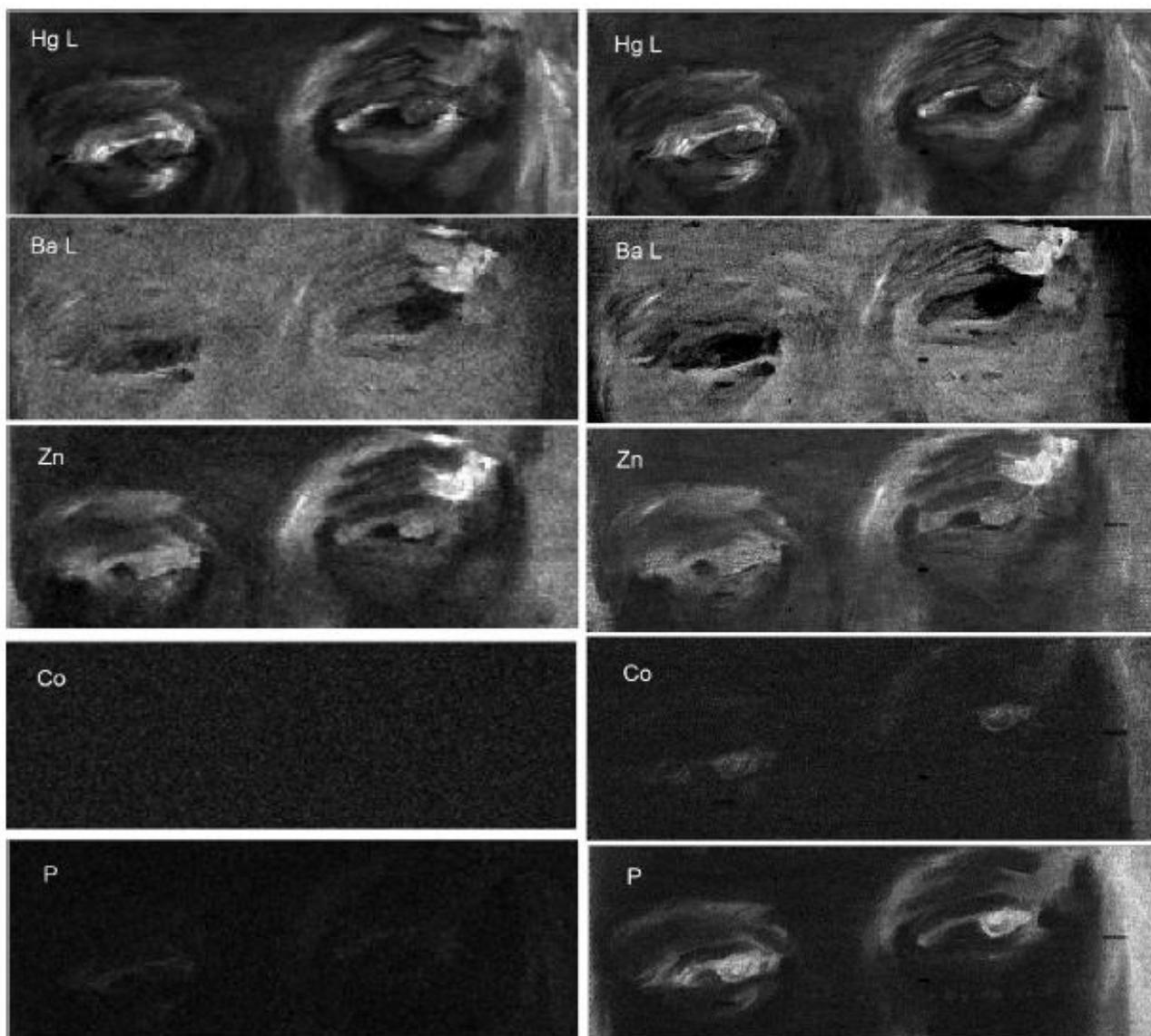
Figure AIV-2 : Comparaison des spectres XRF (noir) et PIXE (rouge) enregistrés lors du scan du tableau

On remarquera par exemple la détection rendue possible du phosphore, à 2 keV. Même après normalisation du même nombre de coups dans les raies L du plomb, un gain de 8 à 30 est noté pour les éléments situés sous le fer (Tableau AIV.1). Ceci provient du fait que contrairement à la XRF, le rendement de production des raies de la méthode PIXE augmente avec la diminution du numéro atomique de la cible.

	Pb M	Ca	Fe	Pb L	Total
PIXE (coups)	$2,5 \times 10^8$	$6,0 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$	$2,2 \times 10^8$	$1,0 \times 10^9$
XRF (coups)	$2,5 \times 10^6$	$6,0 \times 10^5$	$3,0 \times 10^6$	$1,2 \times 10^8$	$3,0 \times 10^8$
Gain	x 30	x 30	x 8	x 1	x 30

Tableau AIV-1 : Gain du PIXE par rapport à la XRF en nombre de coups enregistrés pour différents éléments.

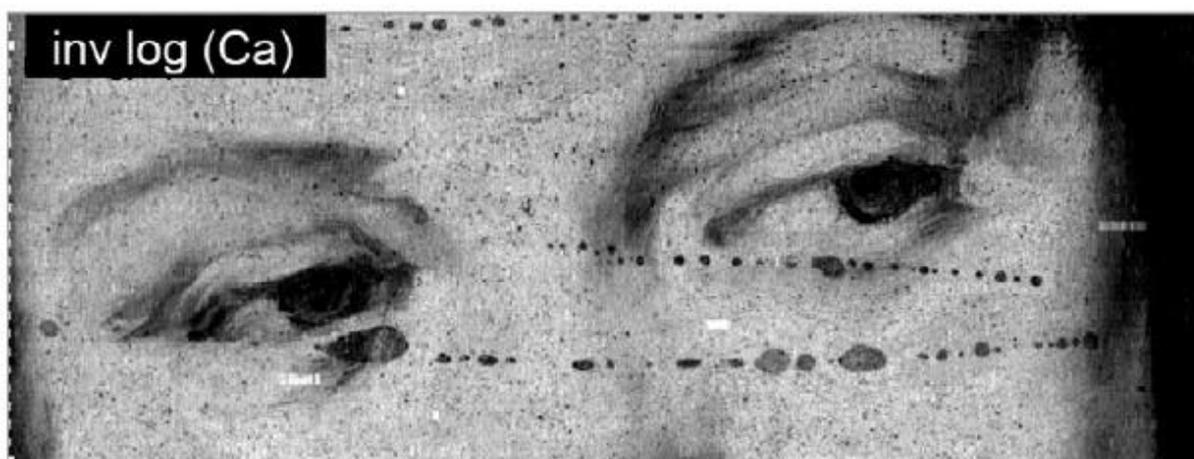
La comparaison des cartographies élémentaires est visible sur la Fig. AIV.3.



*Figure AIV-3 : Cartographies élémentaires pour différents éléments obtenues en XRF (gauche) et PIXE (droite).*

On constate d'abord que la résolution des images obtenues par PIXE (700 x 250 points) est bien plus fine que les images obtenues en un temps égal par XRF (200 x 70 points). Ce gain trouve son origine non seulement dans la taille plus réduite du faisceau de protons, mais également de son défléchissement rapide comparé au faisceau de rayons X fixe de la XRF. En raison d'une résolution plus basse, chaque pixel des cartes de XRF contient plus de coups (6 fois plus) que son équivalent dans une carte PIXE, mais ceci est contrebalancé par le gain mentionnée plus haut en dessous de 10 keV. Ainsi, les cartographies PIXE du mercure (indicatif de l'emploi du pigment vermillon) et du calcium permettent de distinguer les coups de pinceaux du peintre, qui apparaissent à peine sur les cartes XRF.

La correspondance entre les éléments zinc et barium visible sur les cartes PIXE révèle l'utilisation de lithopone (pigment composé d'un mélange de  $\text{BaSO}_4$  et de  $\text{ZnS}$ , employé au XIX<sup>ème</sup> s., notamment au niveau des détails très fins autour des yeux de la figure peinte. De plus, l'aire importante des pics PIXE des lignes de rayons X inférieures à 10 keV permettent la détection d'éléments invisibles en XRF : un pigment bleu à base de cobalt dans les pupilles (sous la LOD de la XRF), et le phosphore (très faiblement excité en XRF). La corrélation entre le calcium et le phosphore permettent alors d'identifier le pigment « noir d'os », obtenu à partir d'os d'animaux calcinés ( $\text{CaPO}_4$ ). Ces deux dernières conclusions étaient impossibles à obtenir à partir du seul examen de la MA-XRF. L'image négative de la valeur logarithmique du calcium en PIXE (Fig. AIV.4) montre clairement que le peintre a utilisé le noir d'os sur un fond de blanc de plomb, afin de réaliser les modelés les plus fins et les ombres de la figure de la *Bohémienne*.



*Figure AIV-4 : Cartographie élémentaire obtenue pour l'élément Ca en PIXE (image négative de la valeur logarithmique)*

Finalement, un examen minutieux de la surface de la peinture après irradiation n'a révélé aucune dégradation. Les conditions analytiques choisies ( $0,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) ont ainsi permis une imagerie PIXE d'une grande zone d'une peinture ancienne, en un temps raisonnable et sans aucun danger pour l'œuvre.

## **AIV-2 Recommandations pour l'analyse par faisceau d'ions de peintures de chevalet**

Nous avons vu que la technique PIXE possède des atouts très importants pour l'analyse d'œuvres peintes, en livrant des informations complémentaires à celles obtenues via l'emploi de techniques standard, telles que la XRF. Le PIXE permet en effet le profilage de stratigraphies picturales, mais également l'obtention de cartographies élémentaires. Comme démontré sur une peinture ancienne, les résultats obtenus par scan PIXE sont complémentaires à la MA-XRF, car ils permettent la détection d'éléments possédant des lignes de rayons X inférieures à 10 keV, avec une résolution proche de celle d'une photographie.

L'utilisation de la méthode PIXE pour l'analyse d'œuvres peintes est donc très intéressante, à condition de prendre soin de sélectionner des conditions de mitigation des dommages potentiels, en l'occurrence une fluence assez faible pour préserver les matériaux fragiles d'une peinture de toute modification. Le pigment le plus sensible est probablement le blanc de plomb, au sein duquel l'hydrocérusite semble encore plus sensible que la cérusite, avec une corrélation du dommage à la taille des cristallites. Cette dernière remarque est d'importance : comme nous l'avons vu tout au long de ce travail, la morphologie des cristallites de blanc de plomb au sein des œuvres peintes est un paramètre très variable.

Cependant, les composants les plus fragiles d'une peinture sont clairement les composés organiques, en particulier le liant (huile dans le cas étudié ici) pour lequel le dommage subit est irréversible. Les expériences menées sur des couches de peinture modèles et sur les carnations d'anciennes peintures révèlent que pour des fluences inférieures à  $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , aucune altération n'est observée. Si on se base sur la mesure de fluence pour proposer des conditions pour l'analyse PIXE des tableaux plus sûres, un pointé d'analyse PIXE ne présentant aucun risque, en utilisant un faisceau de  $1 \text{ mm}^2$  de diamètre à une énergie de 3 MeV, peut être obtenu en utilisant par exemple un faisceau de 0,1 nA pendant 100 sec. En utilisant un micro-faisceau extrait à l'air de  $30 \mu\text{m}$  de diamètre (ce qui est le cas à AGLAE), avec la même intensité, la limite est atteinte pour un temps de 0,25 sec.

Une stratégie analytique de PIXE, qui permettrait l'obtention d'une résolution de 100  $\mu\text{m}$  tout en respectant la limite de fluence de 1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , pourrait par exemple consister en un scan rapide (25 pixels/sec, 0,5  $\text{mm}^2/\text{sec}$ ), avec un temps par pixel de 0,04 sec en utilisant un courant relativement élevé (5 nA), afin d'enregistrer assez de coups dans chaque pixel. Dans de telles conditions, une zone de 120 x 120  $\text{mm}^2$  (1200 x 1200 pixels) seraient scannée en 8 h, chaque pixel contenant plusieurs milliers de coups.

Nos travaux se sont dans un premier temps concentrés sur le pigment blanc de plomb, le plus susceptible d'être endommagé lors d'une analyse PIXE, mais il est évident que les autres composants d'une peinture de chevalet (autres pigments, liants) doivent également être considérés. Si le vernis est également sensible aux irradiations, il est moins souvent d'origine en raison des restaurations de l'œuvre. Notons également que la plupart du temps, les œuvres peintes sont étudiées au moment de telles restaurations : le vernis est alors fréquemment enlevé ou allégé, ce qui constitue une bonne opportunité pour l'analyse PIXE. Les travaux ici présentés encouragent en tout cas au développement d'approches analytiques comparables, afin de convaincre de l'intérêt et de l'innocuité de l'analyse par faisceau d'ions lorsqu'elle est menée de manière bien contrôlée.

# Annexe V FIGURES COMPLEMENTAIRES AU CHAPITRE III

## AV-1 Effet des traitements post-synthèse

### AV-1.a Effet du traitement acide sur la phase hydrocérusite $HC_{chem}$

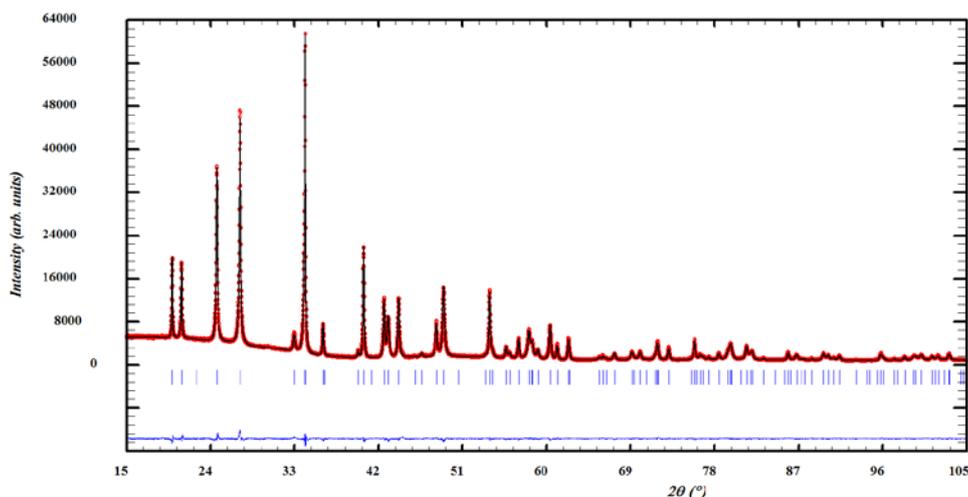


Figure AV-1 : Affinement de Rietveld de la phase  $HC_{chem}$  : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre les deux valeurs (ligne bleue), positions de bragg (barres).

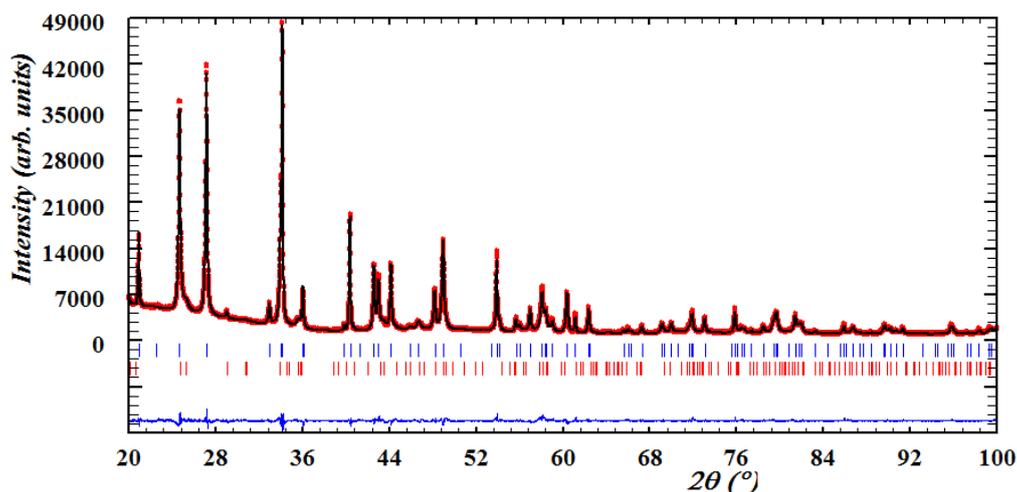


Figure AV-2 : Affinement de Rietveld de l'échantillon  $HC_{chem}(AcOH)$  après broyage en milieu acide pendant  $t = 5$  min : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre les deux valeurs (ligne bleue), positions de bragg des deux phases hydrocérusite (barres bleues) et cérusite (barres rouges).

```

-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
=> Phase: 1      hydrocérusite
=> Bragg R-factor: 2.06      Vol: 564.901( 0.004)  Fract(%): 86.29( 0.30)
=> Rf-factor= 1.37      ATZ: 2320.901  Brindley: 1.0000

=> Phase: 2      cérusite
=> Bragg R-factor: 2.84      Vol: 272.276( 0.035)  Fract(%): 13.71( 0.23)
=> Rf-factor= 1.86      ATZ: 1068.837  Brindley: 1.0000

CPU Time: 87.188 seconds
          1.453 minutes

=> Run finished at: Date: 05/05/2015 Time: 11:34:49.604

```

Figure AV-3 : Résultats de l'analyse Rietveld quantitative montrant l'apparition de la phase cérusite dans l'hydrocérusite à la suite du traitement de broyage en milieu acide.

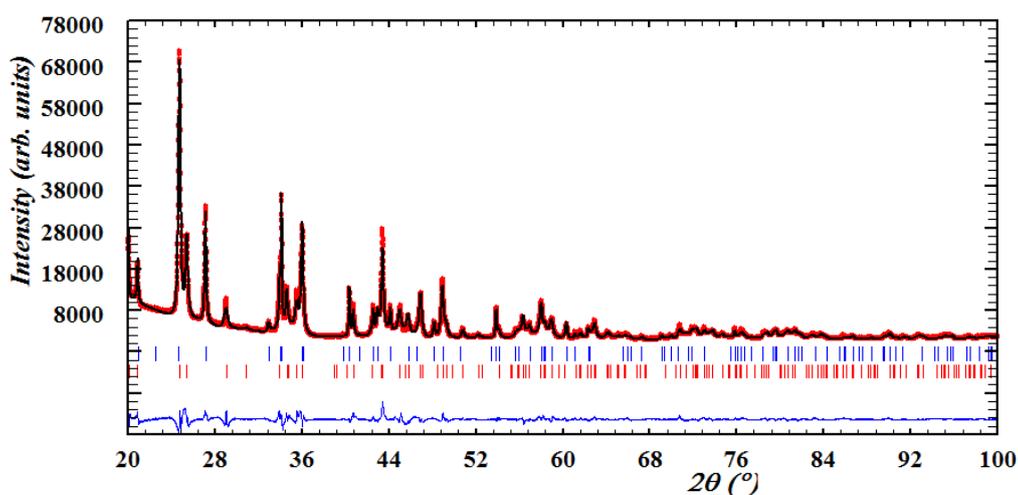


Figure AV-4 : Affinement de Rietveld de l'échantillon  $HC_{chem}(AcOH)$  après lavage de  $HC_{chem}$  en milieu acide pendant  $t = 5$  min : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre les deux valeurs (ligne bleue), positions de bragg des deux phases hydrocérusite (barres bleues) et cérusite (barres rouges).

```

-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
=> Phase: 1      hydrocérusite
=> Bragg R-factor: 4.88      Vol: 565.817( 0.014)  Fract(%): 40.82( 0.37)
=> Rf-factor= 3.00      ATZ: 2320.901  Brindley: 1.0000

=> Phase: 2      cérusite
=> Bragg R-factor: 4.03      Vol: 271.274( 0.008)  Fract(%): 59.18( 0.44)
=> Rf-factor= 2.67      ATZ: 1068.837  Brindley: 1.0000

CPU Time: 43.375 seconds
          0.723 minutes

=> Run finished at: Date: 18/10/2015 Time: 12:58:15.843

```

Figure AV-5 : Résultats de l'analyse Rietveld quantitative montrant l'apparition de la phase cérusite dans l'hydrocérusite à la suite du traitement de lavage en milieu acide.

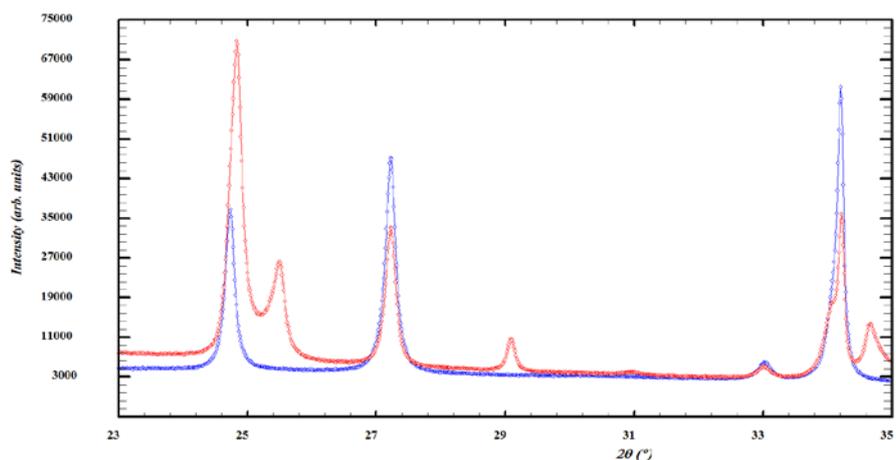


Figure AV-6 : Zoom sur les diffractogrammes montrant l'effet du lavage dans AcOH sur la phase  $HC_{chem}$  : avant traitement (bleu) et après traitement (rouge). On constate l'apparition des pics de diffraction de la phase cérusite, notamment à  $2\theta = 25,5$  (021) et  $29,1$  (002).

AV-1.b Effet du traitement aqueux sur la phase cérusite  $C_{chem}$

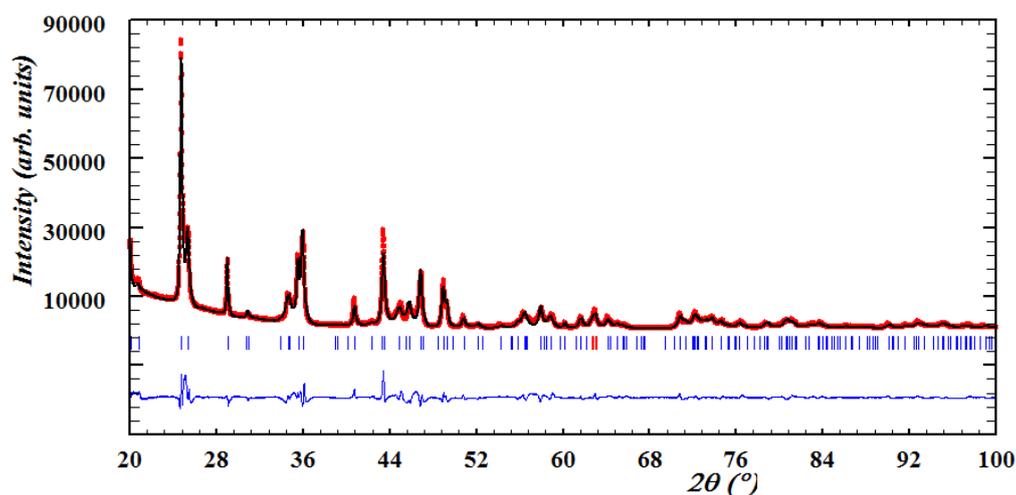


Figure AV-7 : Affinement de Rietveld de l'échantillon  $C_{chem}$ : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre les deux valeurs (ligne bleue), positions de Bragg (barres).

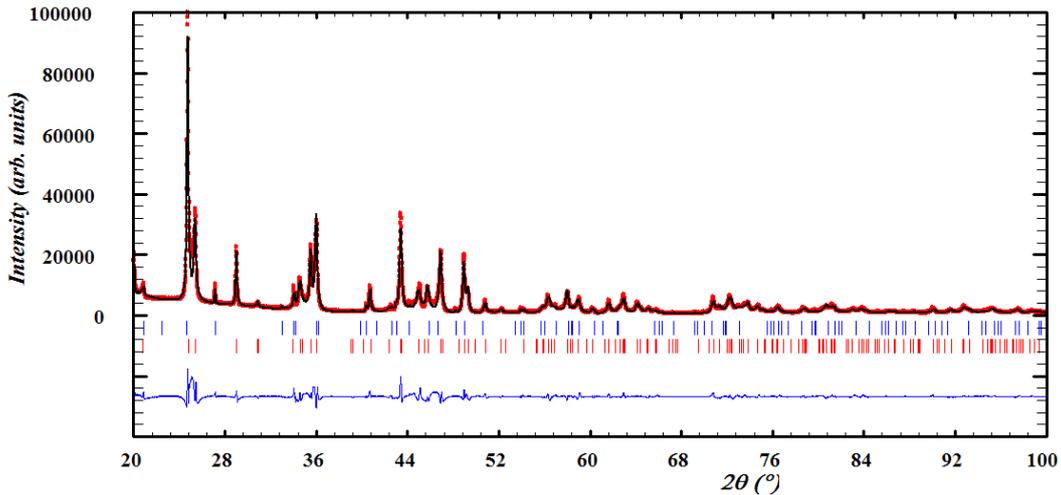


Figure AV-8 : Affinement de Rietveld de l'échantillon  $C_{chem}(H_2O)$  après chauffage ( $T = 60^\circ C$ ) et agitation en milieu aqueux pendant  $t = 3h$  : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire), différence entre les deux valeurs (ligne bleue), positions de bragg des deux phases hydrocerusite (barres bleues) et cérusite (barres rouges).

```

-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
=> Phase: 1      hydrocerusite
=> Bragg R-factor: 10.5      vol: 564.404( 0.025)  Fract(%): 4.13( 0.22)
=> Rf-factor= 4.37          ATZ: 2320.901      Brindley: 1.0000

=> Phase: 2      cérusite
=> Bragg R-factor: 4.02      vol: 270.959( 0.007)  Fract(%): 95.87( 0.63)
=> Rf-factor= 2.09          ATZ: 1068.837      Brindley: 1.0000

CPU Time: 220.359 seconds
          3.673 minutes

=> Run finished at: Date: 05/05/2015 Time: 18:28:00.815

```

Figure AV-9 : Résultats de l'analyse Rietveld quantitative montrant l'apparition de la phase hydrocerusite dans la cérusite à la suite du traitement de chauffage en milieu aqueux à  $T = 60^\circ C$  pendant  $t = 3h$ .

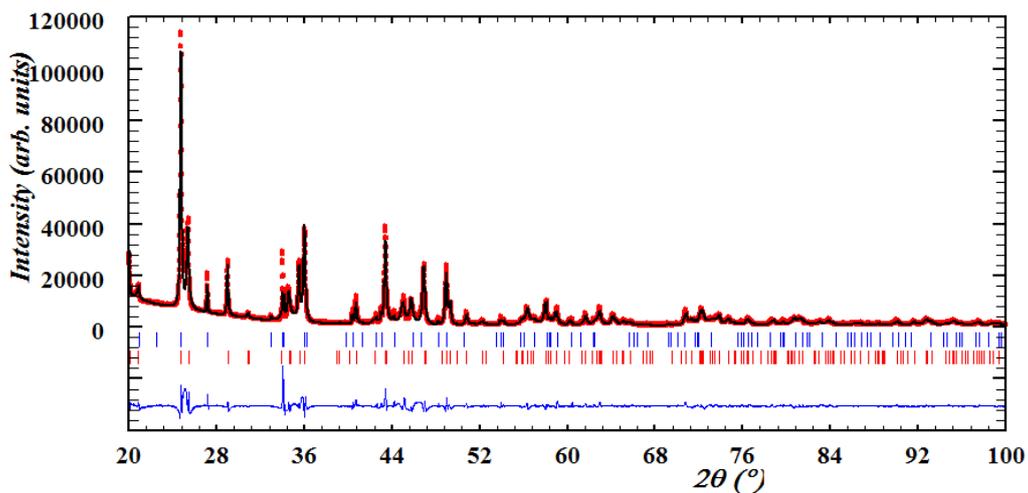


Figure AV-10 : Affinement de Rietveld de l'échantillon  $C_{chem}(H_2O)$  après chauffage ( $T = 60^\circ C$ ) et agitation en milieu aqueux pendant  $t = 6h$  : intensités expérimentales (cercles rouges), calculées (ligne noire),

différence entre les deux valeurs (ligne bleue), positions de bragg des deux phases hydrocérusite (barres bleues) et cérusite (barres rouges).

```

-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
=> Phase: 1      hydrocérusite
=> Bragg R-factor: 11.3          Vol: 564.238( 0.021)  Fract(%): 9.18( 0.29)
=> Rf-factor= 4.20              ATZ: 2320.901      Brindley: 1.0000

=> Phase: 2      cérusite
=> Bragg R-factor: 3.85          Vol: 270.867( 0.007)  Fract(%): 90.82( 0.66)
=> Rf-factor= 1.97              ATZ: 1068.837      Brindley: 1.0000

CPU Time: 238.609 seconds
          3.977 minutes

=> Run finished at:      Date: 05/05/2015  Time: 16:53:44.713

```

Figure AV-11 : Résultats de l'analyse Rietveld quantitative montrant l'apparition de la phase hydrocérusite dans la cérusite à la suite du traitement de chauffage en milieu aqueux à  $T = 60^{\circ}\text{C}$  pendant  $t = 6\text{h}$ .

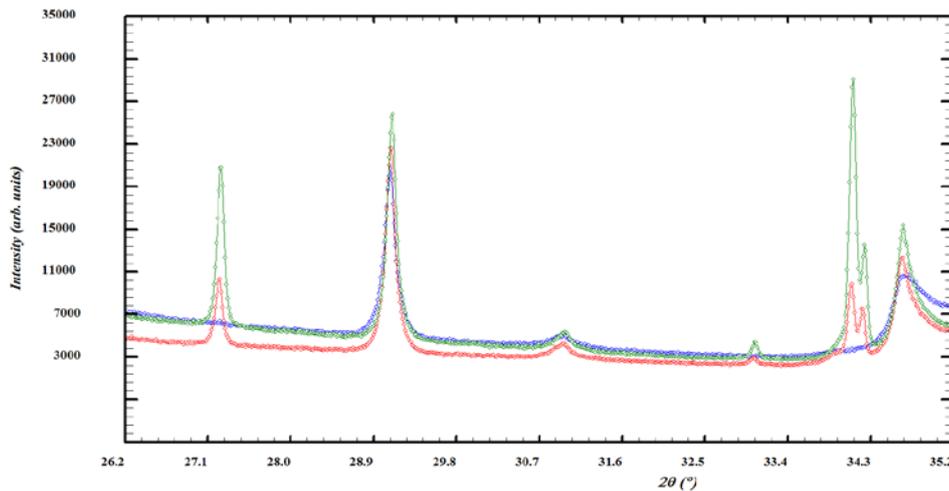


Figure AV-12 : Zoom sur les diffractogrammes montrant l'effet du chauffage dans  $\text{H}_2\text{O}$  à  $T = 60^{\circ}\text{C}$  sur la phase  $C_{chem}$  : avant traitement (bleu), après  $t = 3\text{h}$  (rouge) et après  $t = 6\text{h}$  (vert). On constate l'apparition des pics de diffraction de la phase hydrocérusite, notamment à  $2\theta = 27,2^{\circ}$  (015) et du doublet à  $2\theta = 34,0$  (009) et  $34,2$  (110).

## **AV-2 Reconstitution du procédé de corrosion du plomb métallique**

Les diffractogrammes présentés dans cette partie ont permis l'identification des phases en présence à différents instants de la corrosion du plomb métallique sous l'influence de vapeurs d'acide acétique, en l'absence ou en présence de CO<sub>2</sub>. Dans toute la suite, les phases minérales sont pointées par des barres de même couleur :

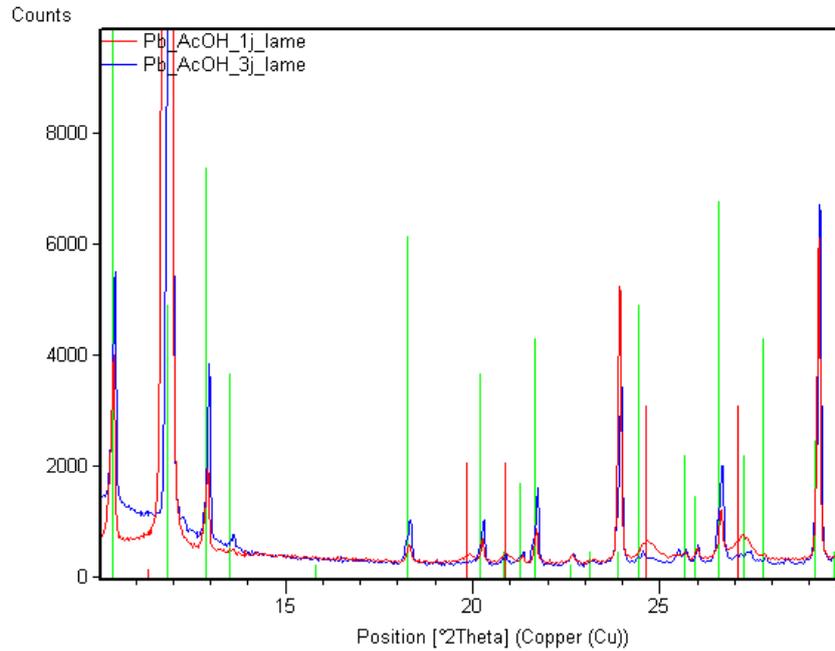
- Hydrocérusite : rouge
- Cérusite : gris
- Plumbonacrite : bleu
- Acétate de plomb hydrate : vert
- Acétate de plomb anhydre : noir
- Oxyacétate de plomb hydrate : vert sombre

Les références des fiches utilisées pour l'identification des phases sont les suivantes :

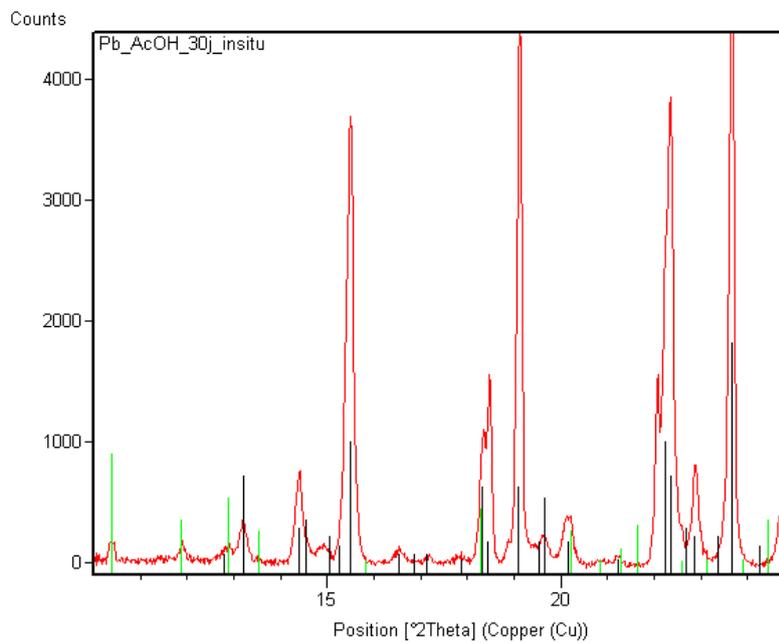
- Hydrocérusite : 13-0131
- Cérusite : 70-2052
- Plumbonacrite : 14-0008
- Acétate de plomb hydrate : 14-0829
- Acétate de plomb anhydre : 18-1738
- Oxyacétate de plomb hydrate : 18-1739

Notons que les légers décalages latéraux parfois observés par rapport aux références peuvent s'expliquer par la géométrie d'analyse imparfaite, étant donné la surface particulièrement irrégulière et hors du plan focal de l'échantillon directement analysé.

Les décalages en intensité sont eux dus aux effets de texturation importants.



*Figure AV-13 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en l'absence de CO<sub>2</sub>, à t = 1j (rouge) et t = 3j (bleu). On relève la présence de la phase acétate de plomb hydraté et de traces d'hydrocérusite, disparaissant avec le temps.*



*Figure AV-14 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en l'absence de CO<sub>2</sub>, à t = 30 j (rouge). On relève la présence très majoritaire de la phase acétate de plomb. Des traces d'acétate de plomb hydraté subsistent.*

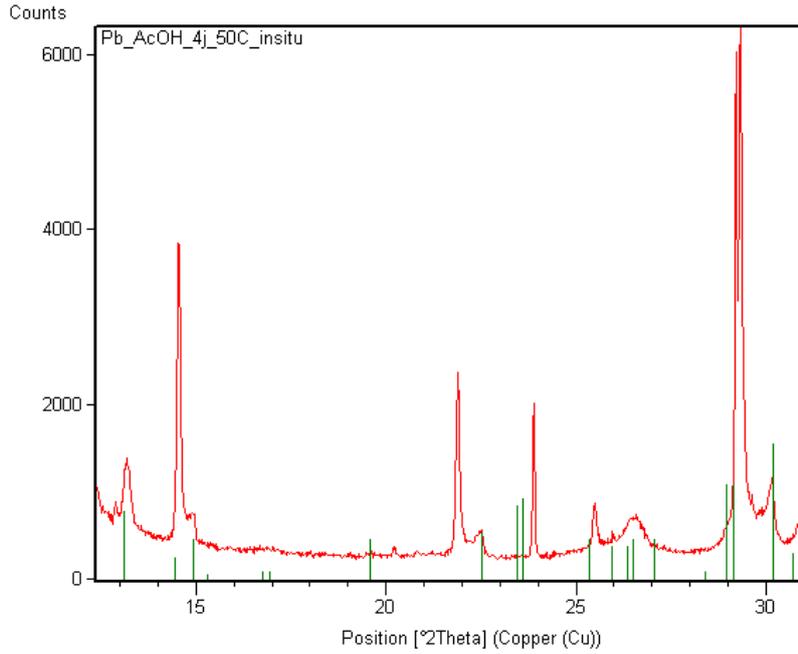


Figure AV-15 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en l'absence de  $\text{CO}_2$ , à  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  j. La phase oxyacétate de plomb hydrate est détectée à la surface de la lame.

#### AV-2.b Réaction en présence de $\text{CO}_2$

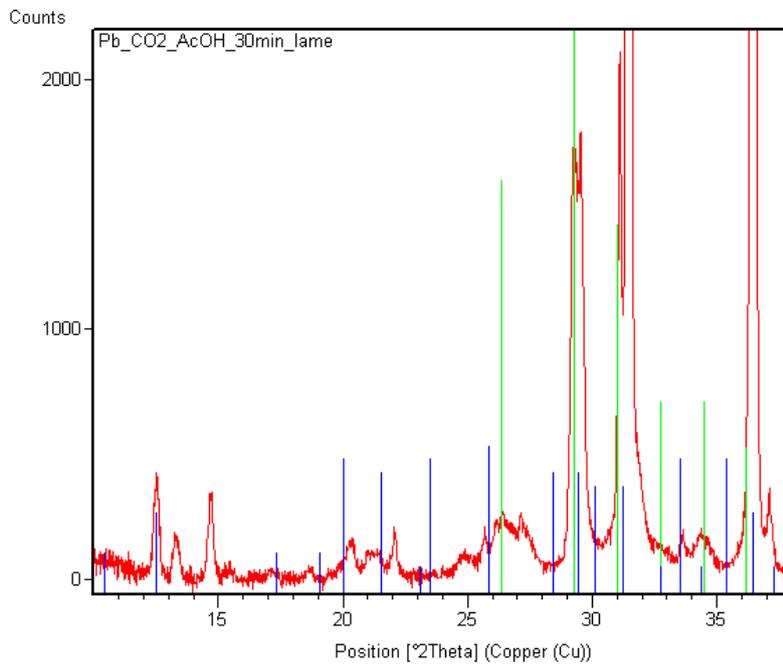
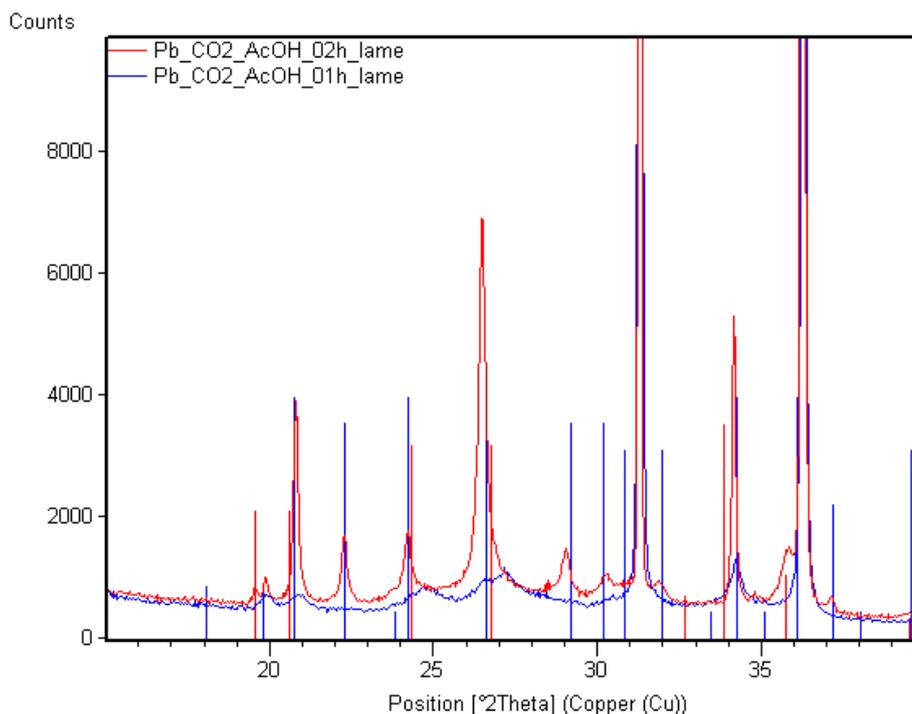
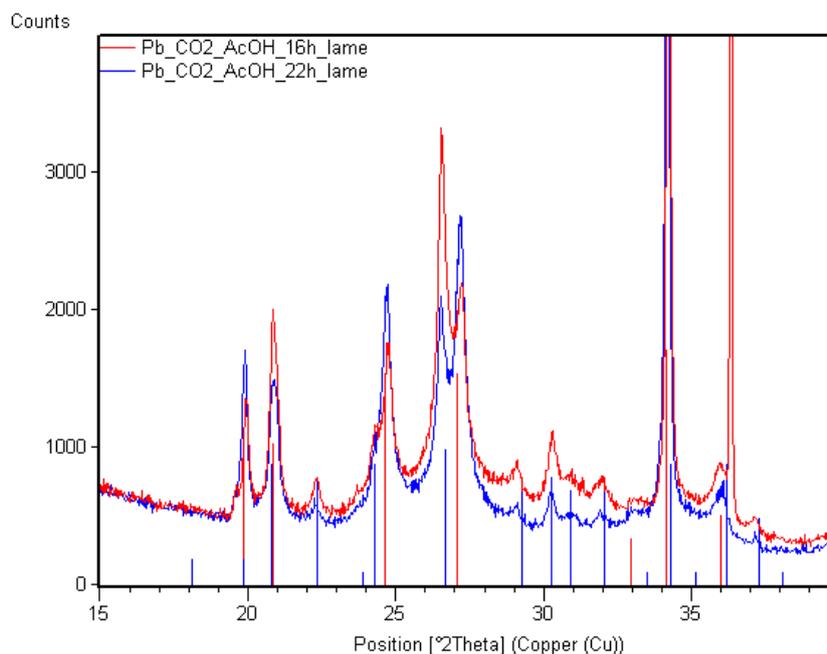


Figure AV-16 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en présence de  $\text{CO}_2$ , à  $t = 30$  min. On relève la présence de la phase acétate de plomb hydrate. Possibles traces de plumbonacrite.



*Figure AV-17 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en présence de CO<sub>2</sub>, à t = 1h (bleu) et t = 2h (rouge). On relève majoritairement la présence de la phase plumbonacrite et de traces d'hydrocérusite.*



*Figure AV-18 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en présence de CO<sub>2</sub>, à t = 16h (rouge) et t = 22h (bleu). On constate la disparition progressive de la plumbonacrite au profit de l'hydrocérusite.*

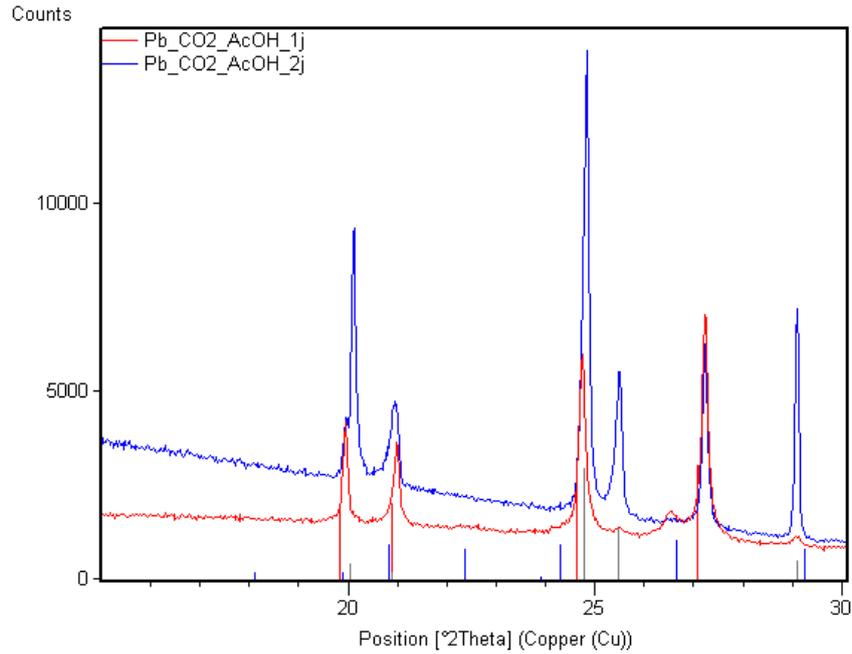


Figure AV-19 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en présence de CO<sub>2</sub>, à t = 24h (rouge) et t = 48h (bleu). A t = 24h, la quantité de plumbonacrite décroît au profit de l'hydrocérusite, et des traces de cérusite apparaissent. A t = 48h, la plumbonacrite a presque entièrement disparu, et la teneur en cérusite augmente par rapport à celle en hydrocérusite.

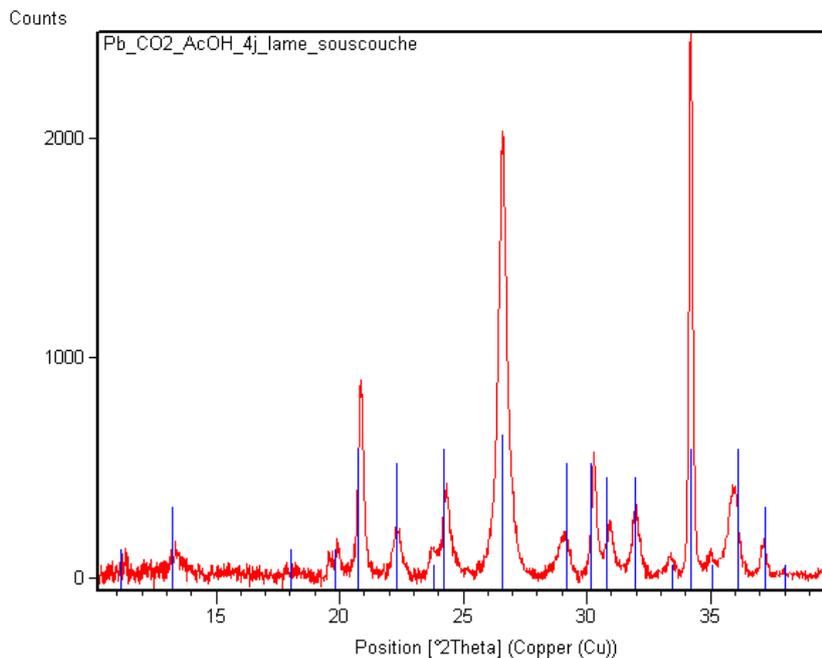


Figure AV-20 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en présence de CO<sub>2</sub>, à t = 96h. Le diffractogramme est obtenu sur la sous-couche restant fixée à la lame de plomb. L'unique phase détectée est la plumbonacrite.

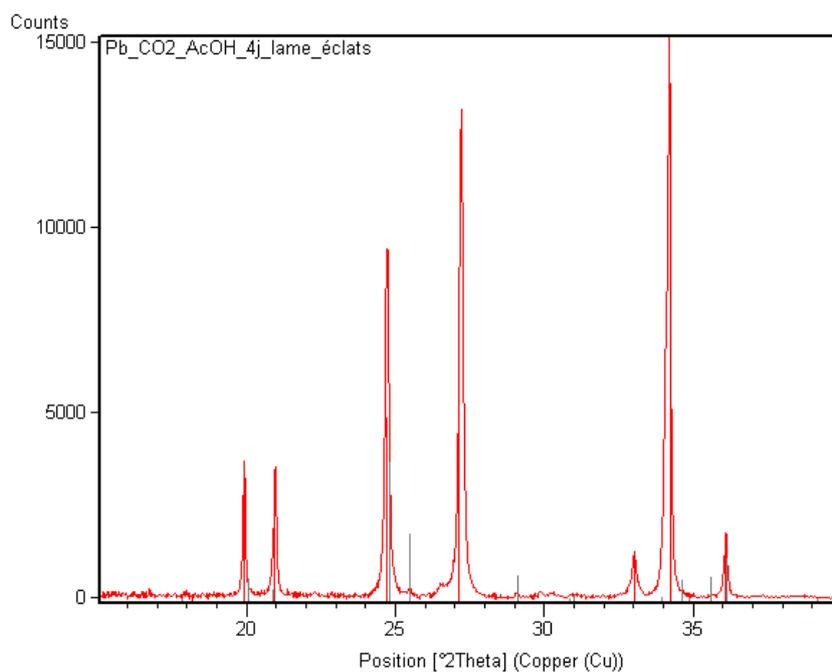


Figure AV-21 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en présence de CO<sub>2</sub>, à t = 96h. Le diffractogramme est obtenu sur un éclat du produit de corrosion se séparant de la lame. Les deux phases cérusite et hydrocérusite sont détectées (hydrocérusite largement majoritaire).

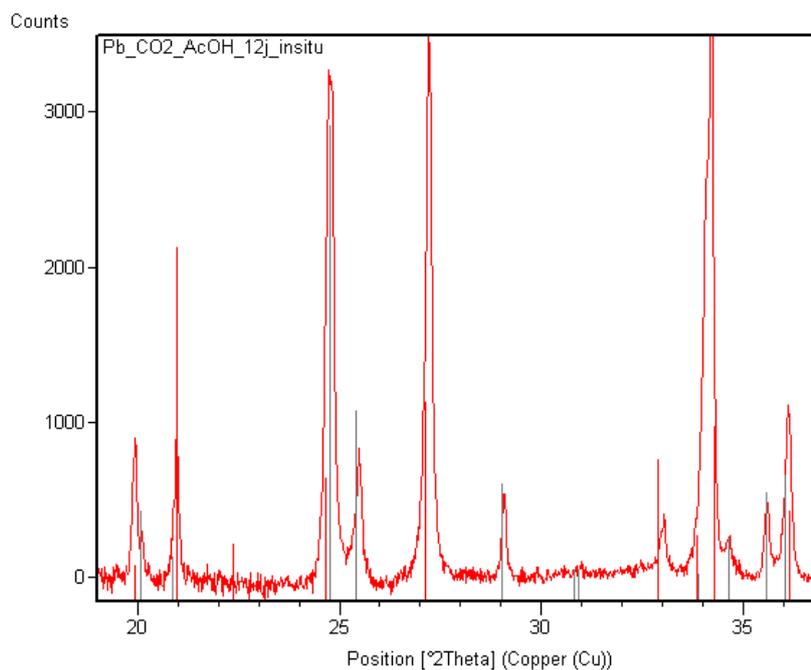
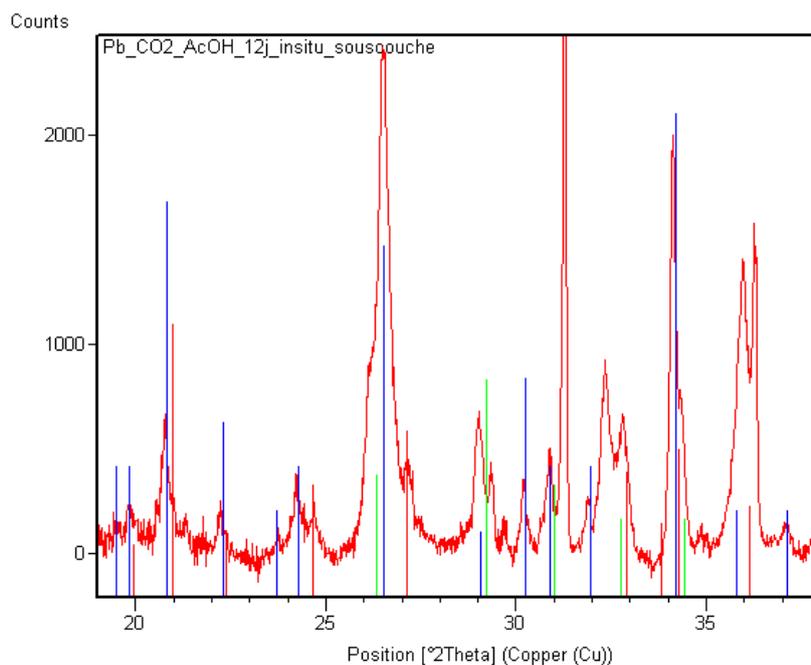


Figure AV-22 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en présence de CO<sub>2</sub>, à t = 288h. Le diffractogramme est obtenu sur un éclat du produit de corrosion se séparant de la lame. Les deux phases cérusite et hydrocérusite sont détectées (hydrocérusite largement majoritaire).



*Figure AV-23 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en présence de CO<sub>2</sub>, à t = 288h. Le diffractogramme est obtenu sur la sous-couche restant fixée à la lame de plomb. La plumbonacrite subsiste toujours à la surface. Des traces possibles d'acétate de plomb hydraté sont détectées à nouveau.*

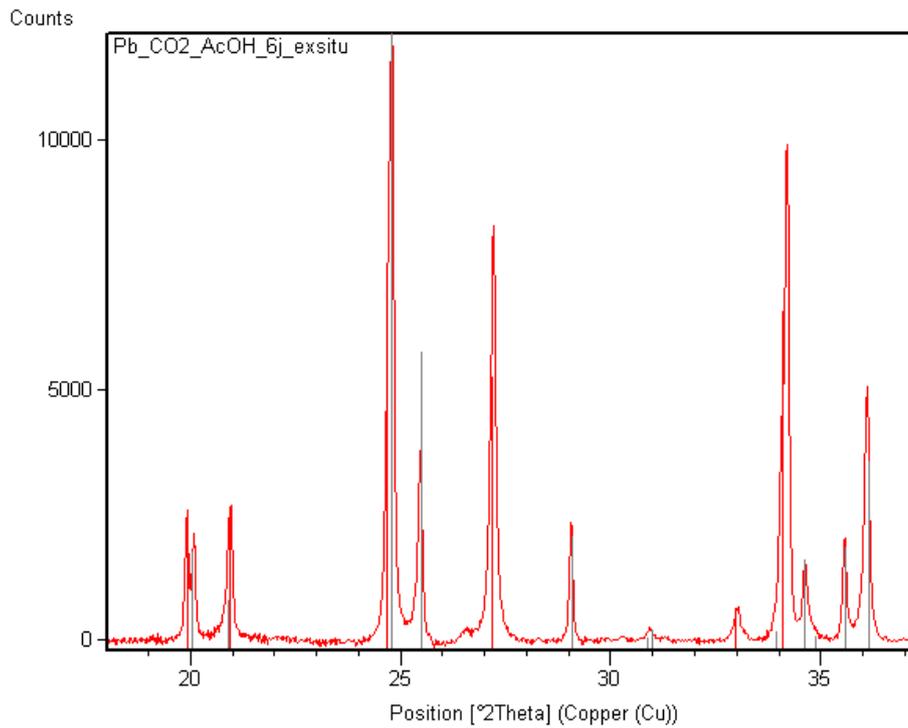


Figure AV-24 : Phases minérales détectées dans le produit de corrosion recueilli à la surface des lames et laissé dans le milieu réactionnel pendant  $t = 144h$ . Les deux phases cérusite et hydrocérusite sont détectées.

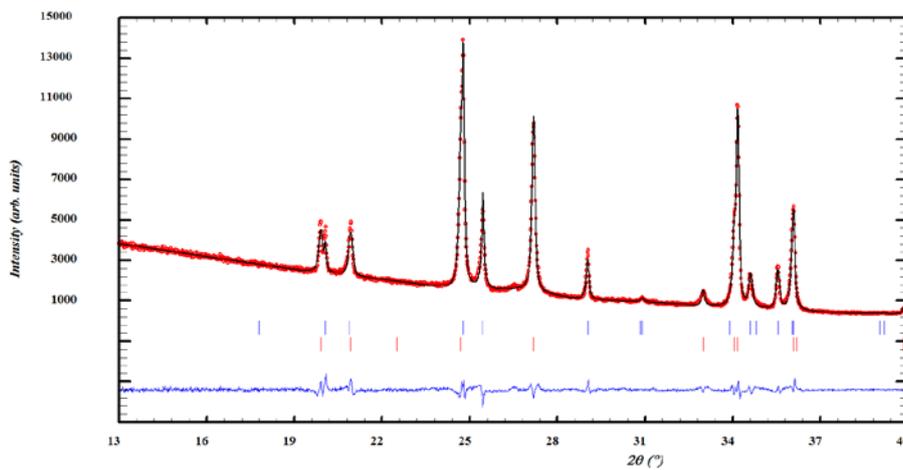


Figure AV-25 : Affinement de Rietveld de l'échantillon décrit dans la Figure 21 (dans ce cas, la quantité de matière était suffisante pour permettre cette analyse).

```

-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----
=> Phase: 1   cérusite
=> Bragg R-factor: 9.26      Vol: 270.790( 0.039)  Fract(%): 39.18( 0.37)
=> RF-factor= 5.06         ATZ: 1068.837      Brindley: 1.0000

=> Phase: 2   hydrocérusite
=> Bragg R-factor: 2.88      Vol: 563.946( 0.073)  Fract(%): 60.82( 0.50)
=> RF-factor= 2.38         ATZ: 2320.901      Brindley: 1.0000

CPU Time: 5.828 seconds
          0.097 minutes

=> Run finished at: Date: 04/10/2016 Time: 10:30:20.250

```

Figure AV-26 : Résultats de l'analyse Rietveld quantitative effectué sur l'échantillon à t = 144h décrit en Figures 21 et 22.

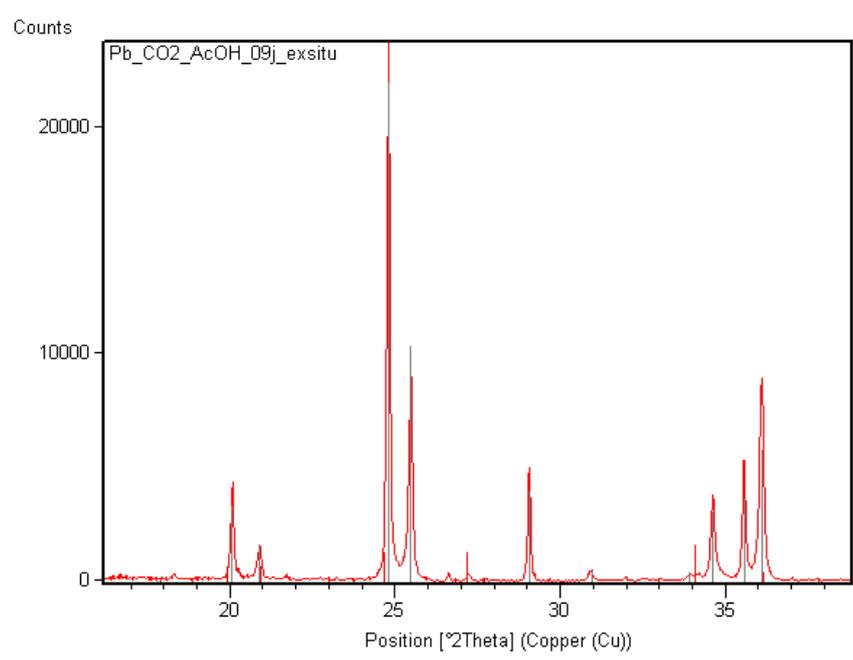
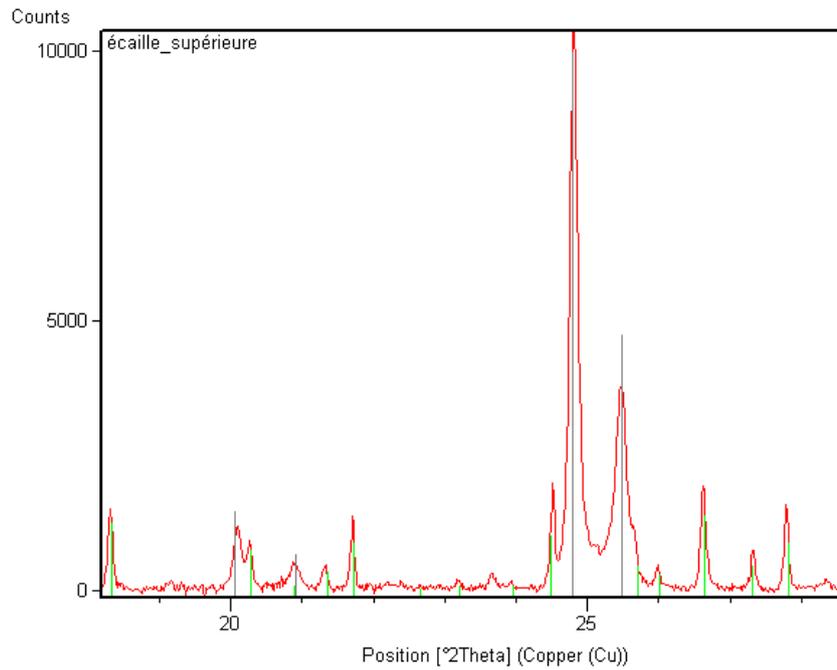


Figure AV-27 : Phases minérales détectées dans le produit de corrosion recueilli à la surface des lames et laissé dans le milieu réactionnel pendant t = 216h. La phase cérusite est détectée. On relève des possibles traces d'hydrocérusite.



*Figure AV-28 : Phases minérales détectées lors de la corrosion du Pb métallique sous l'action de vapeurs d'acide acétique, en présence de CO<sub>2</sub>, lors d'une simulation de l'épuisement de la source de CO<sub>2</sub>. On constate que si la phase cérusite est toujours détectée, l'hydrocérusite est attaquée : on observe l'apparition de la phase acétate de plomb hydraté.*

### AV-3 Vieillissement des couches de peinture modèles

AV-3.a Cérusite

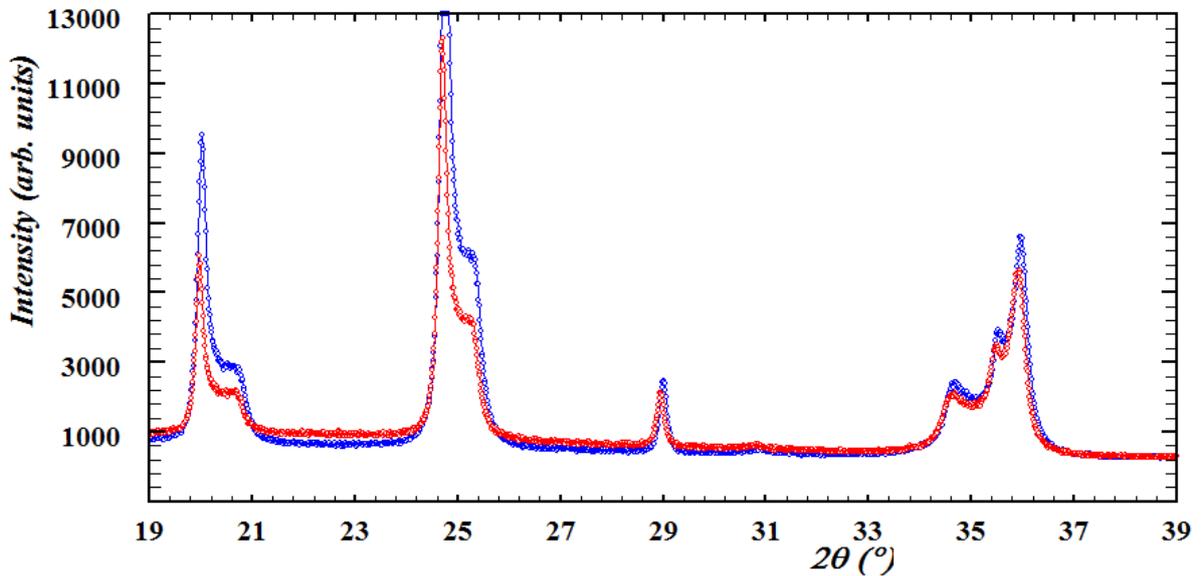


Figure AV-29 : Zoom sur les diffractogrammes montrant l'absence d'effet du vieillissement en enceinte sur une couche de peinture [ $C_{chem}$  + huile de lin]. Avant vieillissement (bleu) et après vieillissement pendant  $t = 28j$ . Aucune apparition de pics de l'hydrocérusite (015) et (110) n'est observée.

AV-3.b Hydrocérusite

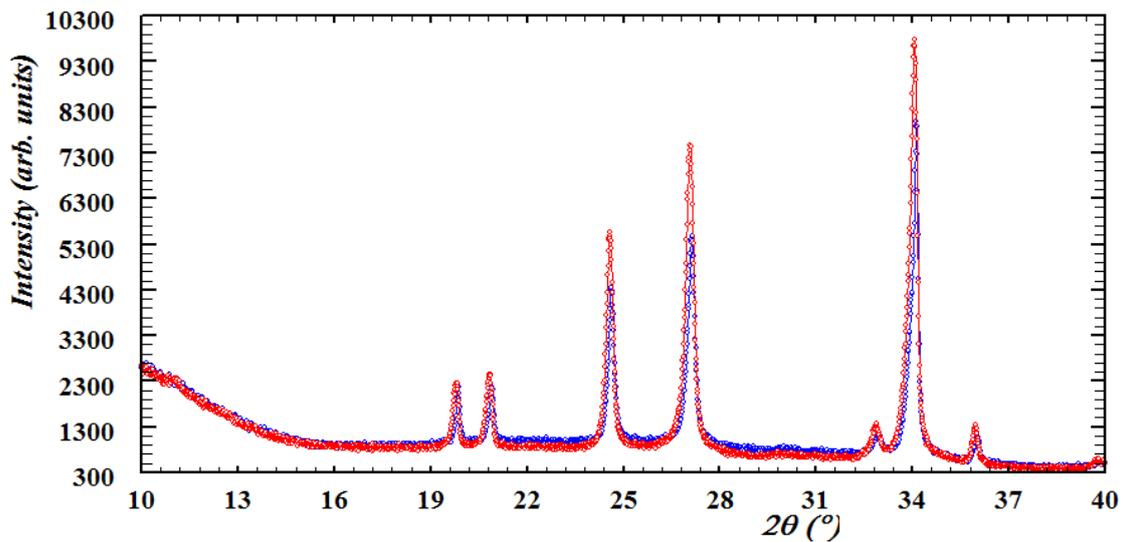


Figure V-30 : Zoom sur les diffractogrammes montrant l'absence d'effet du vieillissement en enceinte sur une couche de peinture [ $HC_{chem}$  + huile de lin]. Avant vieillissement (bleu) et après vieillissement pendant  $t = 28j$ . Aucune apparition de pics de la cérusite (021) et (002) n'est observée.

**Caractérisation micro-structurale et luminescence des carbonates de plomb :  
Apport à la discrimination des pigments blancs de plomb des œuvres peintes.**

Le pigment blanc de plomb, composé majoritairement de deux phases cristallines carbonates de plomb (cérusite  $\text{PbCO}_3$  et hydrocérusite  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) est synthétisé et utilisé en peinture depuis l'Antiquité. L'étude des sources historiques révèle que les artistes pouvaient se procurer des qualités variées de ce matériau, selon le degré de sophistication de la synthèse. Particulièrement, l'amélioration des propriétés optiques du pigment était recherchée.

Ce travail, fondé sur la combinaison d'une caractérisation micro-structurale par diffraction des rayons X et optique par étude de la luminescence des deux phases d'intérêt a permis une meilleure compréhension de ces qualités.

Une étude cristallographique a dans un premier temps précisé les mécanismes de formation des phases apparaissant au cours de la synthèse du pigment par corrosion du plomb métallique, et démontré l'influence des procédés antiques sur les paramètres de composition et de microstructure (morphologie des cristallites à l'échelle nanométrique) du pigment.

En utilisant différentes configurations d'analyse DRX (notamment fondées sur le rayonnement Synchrotron), combinées à l'affinement Rietveld, il a été possible de remonter à ces paramètres structuraux au sein même des couches de blanc de plomb d'œuvres peintes du Musée du Louvre, notamment un ensemble d'œuvres de Léonard de Vinci.

Ces résultats ont été complétés par l'étude de la photoluminescence des blancs de plomb induite par rayonnement laser. Le mécanisme de cette luminescence a ainsi été précisé. Les propriétés optiques ont enfin été connectées aux paramètres structuraux et aux traitements utilisés dans le passé visant à obtenir un pigment de haute qualité.

Les perspectives ouvertes par ce travail portent d'une part sur des développements instrumentaux (cartographies DRX et imagerie de fluorescence UV à haute résolution spatiale), et d'autre part sur une étude systématique connectant procédés de synthèse antiques et présence de défauts détectables par méthodes structurales ou optiques.

**Mots clés :** blanc de plomb, pigments, qualités, peinture, hydrocérusite, cérusite, diffraction, rayons X, Synchrotron, Rietveld, micro-structure, luminescence, laser.

**Micro-structural characterization and luminescence of lead carbonates:  
Contribution to the discrimination of the lead white pigments of paintworks**

The lead white pigment, composed of two main mineral phases (cerussite  $\text{PbCO}_3$  and hydrocerussite  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) has been synthesized and used in paintings since the Antiquity. The study of historical sources reveals that a large variety of lead white qualities that painters could select existed, according to the degree of sophistication of the synthesis.

This work, based on the combination of micro-structural and optical characterization, using X-ray diffraction (XRD) and luminescence properties, has permitted a better understanding of those pigment qualities.

In a first time, a cristallographic study was performed to specify the formation mechanisms of the crystalline phases during the antique synthesis, based on the corrosion of metallic lead. The impact of post-synthesis processes on the composition and the microstructure of the pigment was highlighted.

Using several XRD analysis configurations (in particular based on the Synchrotron radiation) combined with Rietveld refinement, it was possible to gain insight on those parameters within lead white-based paint layers of prestigious paintworks of the Louvre Museum.

Those results have been completed by the laser-induced photoluminescence study of lead white pigments. The mechanism of this luminescence has been defined. In addition, the optical properties have been connected to the structural parameters, and to the post-synthesis processes used to obtain high quality pigments in the past. Luminescence can be used as a probe of the pigment history.

This work has open up new perspectives, notably for instrumental developments (XRD mapping and UV fluorescence imaging at high spatial resolution), and for a systematic study aiming to connect synthesis processes of the past and presence of defects detectable by structural or optical methods.

**Key words** : lead white, pigments, qualities, paintings, hydrocerussite, cerussite, diffraction, X-rays, Synchrotron, Rietveld, micro-structure, luminescence, laser.